



海洋化学辞典



海洋出版社



海洋化学辞典

崔清展 孙秉一 主编

内 容 提 要

本书为《海洋科技辞典》的海洋化学分册，全书共收集海洋化学及有关学科的词条1700余条。近年来海洋化学迅速发展，本书收集了有关海洋化学方面的新理论、概念和名词术语。

为了便于查阅，还附有英文索引和必要附录。

本书供与海洋化学有关的科技人员及教学情报人员使用。

责任编辑 张长户

责任校对 俞丽华

(京)新登字087号

海洋化学辞典

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 昌平建华印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:16.3125 字数:700千字

1993年7月第一版 1993年7月第一次印刷

印数:1—550

ISBN 7-5027-0085-4/O·8 定价:20.00元

主 编 崔清晨 孙秉一

副主编 顾宏堪 马希年

编 委 (以姓氏笔画为序)

于圣睿 王庆璋 史致丽 刘安国 刘明星

孙明昆 纪祥礼 陈国华 周仲怀 钱佐国

前 言

本书为《海洋科技辞典》的海洋化学分册。海洋化学是一门综合性学科。近年来由于积累了大量的资料、不断地引入新技术、新思想和新方法，特别是在海洋调查方面进行大型的国际合作，使海洋化学得到迅速发展，出现了许多新的分支学科、新的理论、概念和新的名词、术语等等。为了便于读者查阅，我们编写了这本《海洋化学辞典》。全书共收集海洋化学及有关学科的词条1700条。

参加本书编写工作的有山东海洋学院孙秉一、史致丽、钱佐国、陈国华、于圣睿、王庆璋、崔清晨、孙明昆、刘安国同志和中国科学院海洋研究所的顾宏堪、周仲怀、马锡年、纪祥礼、刘明星同志。

由于我们水平有限、经验不足，本书在选择词条、释文等方面可能存在不少缺点和错误，希望读者提出宝贵意见，以便进一步修订。

编 者

1984年11月

凡 例

一、本辞典为《海洋科技辞典》的海洋化学分册。

二、采用的名词基本上以科学出版社出版的《英汉海洋学词汇》为准。外国地名人名则以商务印书馆出版的《世界地名译名手册》、《英语姓名译名手册》、《德语姓名译名手册》和《日本姓名译名手册》为准。

三、本书词条按其第一字的笔画的数目排列，笔画数目相同者以笔顺“丶”、“一”、“丨”、“丿”、“㇀”为序。词条的第一字相同者，按其第二字的笔画和笔顺排列，余者类推。

如果词条的第一(第二、第三)字不是汉字而是阿拉伯数字或(和)其他外文，则该数字或(和)外文不作正式字数计算。如果词条全部是外文例如pE，则集中排列在目录最后。

四、书后附有英文索引，词条按英文字母顺序排列，复合词不倒排。

五、书后有附录。

目 录

前 言

凡 例

单字笔画目录..... 1

正 文..... 1

附 录

海水中元素的浓度及存在形式

不同盐度海水中主要离子的浓度

英文索引

单字笔画目录

一 画

【一】

- 一大气压国际海水状态方程式..... 1
- 一大气压 UNESCO 海水状态方程式..... 1
- 一氧化二氮..... 1
- 一氟化碳..... 1

【ㄣ】

- 乙酸铀酰锌钠重量法... 2

二 画

【一】

- 二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)光度法光..... 2
- 二水石膏..... 3
- 二甲基二硫..... 3
- 二甲基亚砷..... 3
- β -二甲巯基丙酸(内)盐..... 3
- 4,7-二苯基1,10-邻菲罗啉法..... 3
- 二苯醚..... 4
- 二氢吡吩..... 4

- 二氧化硫吸收法..... 4
- 二氧化碳分压..... 4
- 二氧化碳体系..... 5
- 二氧化碳的水合平衡常数..... 5
- 二氧化碳的溶解度..... 5
- 二氧化碳的溶解度系数..... 6
- 二萜类化合物..... 6
- 二硫化碳..... 6
- 二溴扁海绵灵..... 6
- 丁二酮-脞法..... 7
- 七氯..... 7

【ノ】

- 人与生物圈计划..... 7
- 人工放射性..... 7
- 人工放射性同位素..... 7
- 人类环境会议..... 8
- 人类环境宣言..... 8
- 人工海水..... 9
- 人源有机硫..... 9

三 画

【、】

- 广度性质..... 9

【一】

- 三卤甲烷..... 9

- 三萜类化合物..... 10
- 三氯氟甲烷..... 10
- 干式燃烧法..... 11
- 干扰电流..... 11
- 干燥剂..... 11
- 工业效应..... 11
- 工作电极..... 11
- 大气..... 11
- 大叶藻胶..... 11
- 万用指示剂..... 11

【丨】

- 小孔腐蚀..... 11
- 小轴海绵异腈-I..... 12

【ノ】

- 久期平衡..... 12

【ㄣ】

- 马尾藻甾醇..... 12
- 马尾藻素..... 12
- 马森方程..... 12
- 马赛特原理..... 12
- 马鞭藻烯..... 12
- 飞溅带腐蚀..... 13
- 子体..... 13
- 子体核素..... 13
- 叉红藻胶..... 13
- 叉枝藻氨酸..... 13

/

四 画

【、】

六六六	14
六氯苯	14
方波极谱	14
方差	14
火焰光度法	14

【一】

β-天冬氨酰甘氨酸	14
天冬氨酸	15
天然水	15
《天然水体系中的平衡概念》	15
天然水络合容量	15
天然放射性	15
天然放射性本底	15
天然放射性同位素	16
元素	16
元素周期表	16
元素周期律	16
无水石膏	16
无限稀活度标度	16
巨大鞘丝藻酸	16
木质素	17
木质素磺酸	17
水糖	17
木糖胶	17
支持电解质	17
太阳能蒸发法生产食盐	17
太阳能蒸馏法	19
尤考维奇公式	19
尤考维奇常数	19
五氯苯酚	19
不可逆反应	20
不可逆过程	20

不可逆波	20
不对称电位	20
不皂化物	20
不规则网格模型	20
不饱和烃	20
瓦尔登法则	20
互溶	21

【|】

比电导	21
比色法	21
比表面	21
比容	22
比热	22
比移值	23
比碱度	23
《日本海水学会志》	23
中子	23
中子活化分析	23
中子源	24
中华人民共和国海洋环境保护法	24
中和作用	24
中和法	25
贝壳素	25
内能	25
水	25
水文表	25
水云烯	25
水化学	25
水合物法	25
水合氧化钛	26
水合离子	26
水合数	26
水色	26
水杨酸-次氯酸盐法	26
水层焦油	27
水的松弛时间	27
水的结构	27
水的离子浓度积	28

水质	28
水线漆	28
水线腐蚀	28
水研究技术局	29
水俣病	29
水样的沾污	29
水样的贮存	29
水圈	31
水循环	31
水蒸气蒸出法	32
水解	32
水锤	32
水膜	32

【/】

BET公式	33
分子	33
分子扩散系数	33
分子间力	33
分子筛	33
5A分子筛法	34
分子缔合	34
分压定律	34
分光光度法	34
分光光度姜黄法	35
分配色谱法	35
分配系数	35
分配定律	35
分散介质	36
分散体系	36
分散度	36
分散相	36
分解电压	36
介电常数	36
气体水合物	36
气体分析	37
气体交换	37
气体交换模型	37
气体饱和偏差	37
气体的饱和度	38

气体溶解度	38
气泡刮皮法	39
气相色谱法	39
气相色谱-质谱法	39
气敏电极	39
气敏电极测氨法	40
牛胆酸	40
风化	40
风螺氨酸	40
化学分析	40
化学计量缔合常数	40
化学平衡	41
化学发光分析法	41
化学吸附	41
化学势	41
化学海洋学	41
《化学海洋学》	41
《化学海洋学》	42
化学腐蚀	42
化学需氧量	42
化学键	42
反冲作用	43
反冲原子	43
反向溶出伏安法	43
反异酸	43
反应机理	43
反应速度常数	43
反渗透法	43
反渗透膜	44
反离子	44

【7】

双电层	44
双重目的淡化厂	45
双箱模型	45
巴拉德法	46

五 画

【、】

汉森pH标度	47
头孢菌素C	47
头孢菌素P ₁	47
主要成分	48
主控变量	49
兰米尔等温式	49
半水石膏	49
半波电势	49
半乳糖	49
半衰期	50
半致死浓度	50
半胱氨酸	50
半透膜	50
半微量分析	51

【一】

平均表观当量压缩率	51
平均表观当量体积	51
平均表观摩尔体积	51
平均活度系数	51
平均离子活度系数	51
平均偏差	51
平板取样法	51
平衡常数	52
示踪原子	52
正构烷烃	52
正链烷醇	53
正链烯烃	53
24-去氢胆甾醇	53
2-去氧甲壳蛻皮激素	53
去硝化作用	53
可逆反应	53
可逆电池	53
可逆过程	53
可逆波	54

可靠性	54
α -丙氨酸	54
丙烯酸	54
甘汞电极	54
甘油三酸酯	55
甘油基牛胆酸	55
甘氨酸	55
甘露聚糖	55
甘露醇	55
甘露醇直接滴定法	55
甘露糖	56
世界卫生组织	56
《世界有毒及有毒腺 的海洋动物》	56
古依层	57
节肢蛋白	57
艾氏剂	57
本底浓度	57
本德施奈德-鲁宾逊 法	57
石灰质垢层	57
石油残留物指纹法	58
石膏	58
石桥雅义	58
布耶伦离子缔合理论	
布隆斯蒂德-古根海 姆方程	58
布隆斯蒂德-古根海 姆理论	58
布隆斯蒂德酸	58
布赫	59
布赫碳酸第一表观解 离常数	59
龙涎香	59

【1】

卡拉胶	59
卢莫加利昂法	60
叶黄素	61
叶绿素a	61

- 叶绿素b61
 叶绿素c61
 叶绿素d62
 叶啉62
 由海水浓缩物提取硫
 酸钾62
 24-甲叉胆甾醇62
 甲壳素62
 甲壳蜕皮激素63
 甲烷63
 N-甲基蛋氨酸亚砷64
 甲基碘64
 甲基橙64
 甲硫醚64
 甲藻甾醇65
 甲藻黄素65
 电分析法65
 电化学65
 电化学加工65
 电化学极化66
 电化学超电势66
 电化学腐蚀66
 电动序66
 电动现象66
 电动势66
 电导的维恩效应66
 电导的德拜-福尔肯
 哈根效应67
 电导率67
 电导滴定67
 电负性67
 电泳67
 电泳力67
 电泳漆67
 电极电势67
 电极电势符号惯例68
 电极过程68
 电极防吸附膜68
 电势69
 电势分析法69
 电势当量69
 电势-pH图69
 电势滴定70
 电活性离子70
 电重量分析法70
 电流滴定70
 电渗70
 电渗析-反渗透结合
 法71
 电渗析法71
 电离度72
 电脱离子法72
 电解分析法72
 电解池72
 电解抛光72
 电解质72
 电解质的表观当量体
 积73
 电解质的表观摩尔体
 积73
 电解质的偏摩尔体积73
 电解清洗73
 电解质溶液73
 电镀73
 电缩作用73
 四甲基铵74
 四吡咯色素74
 四苯硼化钾重量法74
 四苯硼化钾容量法75
 四氯化碳75
 母体75
 母体核素75
 【/】
 丛柳珊瑚素乙酸酯75
 生成自由能75
 生成热76
 生物中等制约元素76
 生物化学需氧量76
 生物半排期76
 生物污损腐蚀77
 生物发光77
 生物合成77
 生物净化77
 生物非制约元素78
 生物制约元素78
 生物的化学通讯78
 生物测试79
 生物活动指数79
 生物毒素80
 生物素80
 生物氧化80
 生物监测80
 生物富集法81
 生物鉴定法81
 生源元素81
 仪器分析81
 “白粉”现象82
 瓜水母光蛋白82
 瓜氨酸82
 外加电流法82
 外海环境82
 丝氨酸82
 【7】
 尼科利法83
 尼科利盐83
 姆兰克-温离子水合
 模型83
 弗罗因德利希等温
 式84
 弗雷德电势84
 加入标准法84
 圣巴巴拉喷油事件84
 六 画
 【、】
 <污染文摘>85

污染烃.....85	过渡元素.....94	同位素.....102
污损.....85	过量挥发性物质.....94	同位素分离系数.....103
江珧氨酸.....86	过量函数.....94	同位素分馏.....103
汤普森 T.G.86	过量氮.....94	同位素交换反应.....103
宇宙射线.....87	过滤.....95	同位素海洋学.....104
交叉正方规则.....87	扩散.....95	同位素效应.....104
交流极谱.....87	扩散电势.....95	同位素载体.....104
交配素.....87	扩散电流.....95	同位素稀释法.....104
刘易斯酸.....87	扩散电流方程式.....96	同质异能素.....104
充电电流.....87	扩散系数.....96	同质异能跃迁.....104
冲击侵害.....87	“托雷·卡尼翁”号	同离子效应.....105
冲洗时间.....88	油船事件.....96	
决定电势离子.....88	再现性.....96	【/】
冰点.....88	厌气性腐蚀.....96	1978年实用盐度.....105
次氯酸钠氧化法.....88	压力.....96	1902年盐度.....105
次溴酸钠氧化法.....89	压渗析法.....97	1940年氯度新定义.....105
米氏方程.....89	压渗膜.....97	迁移电流.....105
	压缩率.....97	廷德尔效应.....106
【一】	死海提钾.....97	休斯效应.....106
邦森系数.....89	存在形式.....98	伏安法.....106
动态膜.....89	有机农药.....99	价电子.....106
考克斯 R.A.90	有机物转化.....99	价因子.....106
考克斯-麦卡特尼-卡	有机物总体分析.....99	自由度.....106
尔金海水状态方程	有机-金属相互作用.....100	自由能.....106
式.....90	有机覆盖层.....100	自由离子.....107
地球资源技术卫星.....90	有机促进剂.....100	自动催化.....107
西加毒素.....91	有机碳.....100	自笼合体模型.....107
西佛碱.....91	有效表面电荷.....101	自然冷冻法海水淡
西罗瑟法.....91	有效浓度.....101	化.....107
束丝藻叶黄素.....92	有效离子强度.....101	肌肽.....107
芒硝.....92	有效离子强度原理.....101	肌酸.....108
亚甲蓝法.....92		肌醇.....108
亚佛加德罗定律.....92	【】	钆.....108
亚硝基法.....93	光化反应.....101	钪.....108
亚硝酸态氮.....93	光化学氧化法.....101	杂散电流腐蚀.....108
共价键.....93	光卤石.....101	色氨酸法.....108
共沉淀.....93	光卤石分解相图.....101	色谱法.....109
共沉淀法.....93	光敏作用.....102	色谱图.....109
过失误差.....94	当量.....102	多元酚.....109
过保护.....94	当量浓度.....102	多孔留醇.....109

多甲藻素110
 多级闪急蒸馏法110
 多层吸附理论110
 多肽111
 多相平衡111
 多效多级闪急蒸馏
 法111
 多效真空蒸馏法111
 多核羟基络合物112
 多烯烃112
 多棘海盘车甾醇112
 多氯联苯113
 多糖113
 红外吸收光谱法113
 红海热盐水114
 红藻淀粉114
 红藻酸141

【一】

异亮氨酸115
 异胎贝黄素115
 9-异腈基普普基烷115
 28-异褐藻甾醇116
 异酸116
 防污漆116
 防吸附物理涂汞电
 极116
 防垢剂117
 防蚀设计117
 防锈漆117
 阳极117
 阳极保护117
 阳极溶出伏安法117
 阳极腐蚀效率118
 阳极镀层118
 阳离子交换树脂法测
 定硫酸根离子118
 阴极118
 阴极保护118
 阴极保护效率119

阴极射线极谱119
 阴极镀层119

七 画

【、】

沉降电势120
 沉积有机分析120
 沉积类脂物120
 沉积糖120
 沉淀121
 沉淀分离法121
 沉淀滴定法121
 过滤121
 沙蚕毒素121
 沙菜胶121
 沙群海藻毒素121
 沃尔哈德法122
 沃坦伯格法122
 沃姆利标准海水122
 亨利定律122
 库仑水合122
 库伦法122
 应力腐蚀122
 冷冻法123
 冷原子吸收法123
 冷原子荧光法123
 间接滴定法测硫酸根
 离子124

【一】

麦角甾醇124
 麦金尼斯定则124
 麦基弗假说125
 赤潮125
 汞126
 汞齐126
 汞阴极电解法12
 克当量126

克努森, M.126
 克努森表127
 克努森海水状态方程
 式127
 豆甾醇127
 豆莢软珊瑚甾醇127
 两性离子交换剂127
 芳构化127
 芳香烃128
 茈128
 茈128
 杨氏规则129
 折射率129
 抑制剂130
 抑菌剂130
 均相沉淀法130
 还原130
 还原剂130
 连续体模型130

【丨】

卤化物131
 卤代烃131
 卤素131
 助催化剂131
 迪特马尔, W.131
 迪特马尔定律132
 吡咯烷二硫代氨基甲
 酸铵132
 吡咯烷-2,4-二羧酸132
 吡咯烷-2,5-二羧酸132
 吲哚酚蓝法132
 吹出法132
 吸收系数133
 吸收剂量133
 吸附作用133
 吸附剂134
 吸附指示剂134
 吸附等温式134
 吸热反应134

留油栏	134
圆形纸色谱法	134
回滴法	134

【ノ】

告警信息素	134
体系	135
体积摩尔浓度	135
低分子量卤代烃	135
邻苯二甲酸酐	136
邻苯二甲酸盐缓冲溶 液	136
邻苯二醛	136
谷氨酸	136
谷胱甘肽	136
邻-210	136
钆-106	137
氩	137
氙	137
氙单位	138
氦	138
角鲨烯	139
狄氏剂	140
迎头法	140
纸色谱法	140
系统误差	140

【、】

灵敏度	140
陆源正构烷烃	140
陆源有机物	141
阿伦尼乌斯理论	141
阿克洛夫-托马斯规 则	141
W.R.G.阿特金斯	141
附着物腐蚀	141
尿素	142
尿素加合物	142
尿嘧啶	142

八 画

【マ】

MBTH法	143
pH法	143
法杨司法	143
法拉第定律	144
河口化学	144
《河口化学》	144
河口环境	145
河水	145
河鲀卵巢毒素	146
油母质	146
油酸	146
沿海环境	147
波义尔, R.	147
波义尔定律	147
波美浓度	147
泡沫分离技术	148
沸石	148
实际气体的状态方程 式	148
定性分析	149
定量分析	149
定鞭金藻毒素	149
空气	149
空气吹出法	149
空白试验	149
空白校正	150
空泡损害	150
空-海环境界面膜	150
性信息素	150
变动系数	150
变形氢键模型	151
放射化学分析	151
放射性	151
放射性比活度	151
放射性示踪原子	152

放射性平衡	152
放射性同位素	153
放射性纯度	153
放射性单位	153
放射性物质	153
放射性活度	153
放射性废物	154
放射性降落物	154
放射性衰变系列	155
放射性衰变定律	155
放射性胶体	155
放射性强度	156
试剂	156
单池示差反向极谱	156
单相系	156
单独离子的活度系 数	156
单糖	156

【一】

表观平衡常数	157
表观电离度	157
表观当量压缩率	157
表观耗氧量	158
表面电荷	185
表面张力	158
表面活性剂	159
表面微层	159
环烷-芳烃	159
环境	160
环境化学	160
环境分析	160
环境质量委员会	160
环境科学	161
环境容量	161
环境监测	162
环境遥感	162
现场密度	163
苦卤	163
苦卤综合利用	163

苦卤提溴163
 苦卤蒸发路线图163
 苯丙氨酸164
 苯酚-次氯酸盐法164
 苯酚-硫酸法164
 英国pH标度164
 耶内克图165
 直流极谱165
 直接致冷剂冷冻法165
 直接滴定法166
 林丹166
 松弛电力166
 松弛过程166
 松弛时间166
 松藻甾醇166
 极化166
 极性键167
 极限电流167
 极限需氧量167
 极谱167
 极谱法167
 极谱波167
 极谱滴定167
 拉瓦锡, A.L.167
 拉乌尔定律168
 抹香鲸酸168
 顶替法168
 奈斯勒法168
 矿化作用168
 矿化度169
 转鼓取样法169
 软水169
 软化169
 软垢170
 软骨藻氨酸170
 软骨藻酸170
 软硬酸碱170

【1】

非活性气体171
 非保守成分171

非保守性营养盐171
 非特性吸附171
 非缔合式电解质溶液171
 齿缘星角藻烯172
 果糖172
 昂萨格电导极限公式172
 国际海洋考察十年计划173
 国际高压海水状态方程式173
 国际原子能机构173
 国际辐射防护委员会174
 固氮174
 固醇175
 罗谢海洋药理学研究所176
 帕克效应176
 帕克-奥利芬特-弗罗因德法176
 L-岩藻糖176

【/】

采样176
 和平利用各国管辖范围以外的海床海底委员会177
 金177
 金属指示剂177
 金属钝化178
 金属腐蚀178
 金藻淀粉178
 钍179
 钍系180
 铍181
 钒181
 钐181
 制卤181

制备色谱法181
 物理吸附181
 物理涂汞电极181
 忽布烷182
 饱和度182
 饱和深度182
 饱和溶液182
 鱼血毒素182
 鱼卵毒素182
 鱼精蛋白183
 鱼腥藻毒素-a183
 依数性183
 依格梅尔法183
 pH的实验定义184
 pH的惯用活度标度184
 质子184
 质量作用定律184
 质量数184
 彼得森, S.O.184
 甾族化合物185
 参比电极185
 线性扫描极谱185
 组分185
 组成186
 组成恒定性186
 组氨酸186
 细菌腐蚀187

【?】

降钙素187
 降解187

九 画

【、】

浓度187
 浓差极化188
 ^{14}C 测年法188
 洗脱法188

活化分析	189	烃类	200	欧洲电极电势符号惯例	212
活化作用	189	毒杀芬	200	耐药中浓度	212
活化-钝化电池	190	pH玻璃电极	201	残余电流	212
活化能	190	勃鲁耶维奇法	201		
活化超电势	190	封闭体系	201	【】	
活体有机碳	190	政府间海事协商组		哈内德系数	212
活性气体	190	织	201	哈内德规则	212
活性污染物	190	政府间海洋学委员		H.W.哈维	212
活度	191	会	202	哈斯特合金	213
活度系数	191	垢	203	界面	213
活度标度	191	胡姆普	204	虾黄素	213
穿孔海绵甾醇	191	β -胡萝卜素	204	骨痛病	213
亲海元素	191	ϵ , ϵ -胡萝卜素	204	骨螺毒素	214
亲核取代反应	191	标记化合物	204	贻贝黄素	214
亲液溶胶	192	NBS pH标准	204	临界孔蚀电势	214
亮氨酸	192	标准平均大洋海水	205		
差向异构化	192	标准电池	206	【/】	
差额法	193	标准电极电势	206	食物链	215
美国环境保护局	193	标准状态	206	食盐	215
美国惯例	193	标准采样深度	206	铊	216
类异戊二烯烃	193	标准氢电极	207	铈	216
类异戊二烯酮	194	标准海水	207	铈	216
类胡萝卜素	194	标准海水服务处	207	铈	216
类脂	194	标准偏差	208	钛系复合水合氧化	
误差	196	标准氯化钾溶液比电		物	216
诱生放射性	196	导	208	钝化曲线	217
诱生放射性核素	196	标准溶液	209	钠	217
		标准源	209	钽	217
【一】		相	209	钽	218
范德华力	196	相图	209	铈	218
范德华型海水状态方		相律	209	铈	218
程式	196	查理定律	209	氢化物发生技术	219
荧光分析	197	柳珊瑚甾醇	210	氢波	220
总二氧化碳	197	挥发性污染物	210	氢氧化钾-甲醇溶液	
总有机碳	198	挥发性有机碳	210	浸提提取法	220
总有机碳分析法	198	指示电极	210	氢氧化铁共沉淀-二	
总溶解糖	198	指示剂	210	乙氨基二硫代甲酸	
总需氧量	199	pH指示剂	210	银分光光度法	220
总碱度	200	指标种	211	氢氧化铁共沉淀-二	
总碳量	200	指海葵红素	212	苯碳酰二肼分光光	
				度法	220

氢脆220
 氢离子指数221
 氢键221
 氢键机理221
 氢醌电极222
 氩222
 氦222
 选择性腐蚀223
 重水223
 重复性224
 重量分析224
 重量-电位双结合法224
 重量百分浓度224
 重量法测定盐度224
 重量摩尔浓度225
 科尔劳施离子独立运动定律225
 保守成分226
 保守性营养盐226
 促成结构剂226
 促蚀剂226
 侵蚀226
 胆固醇226
 胞壁酸227
 姥鲛烷227
 姥鲛烷/植烷比值227
 结合大环状六元酮的
 衍生物227
 结合氨基酸228
 结构规则228
 络合剂228
 络合物228
 络合滴定228
 络离子228
 绝对盐度228
 绝热过程229

【フ】

眉藻黄素229
 除锈229

十 画

【、】

消光系数229
 消失深度229
 流动电势229
 涂料229
 海人草酸230
 海上自然保护区230
 海上漂油230
 海水231
 《海水》232
 海水中电解质的偏克当量电导 λ 232
 海水中原电池序列232
 海水水质标准232
 《海水分析方法》235
 海水分析化学235
 《海水化学》235
 海水化学组成的动力学模型235
 海水化学组成的热力学模型237
 海水化学资源237
 海水比电导238
 海水电导率比241
 海水有机分析241
 海水有机物质241
 海水有机物组成243
 海水同位素组成243
 海水状态方程式244
 海水物理化学244
 海水的化学模型244
 海水的自净能力244
 海水的相对电导率244
 海水的演化245
 海水浓缩物246
 海水标准缓冲溶液246

海水资源化学248
 海水热力学248
 《海水热力学》248
 海水pH值248
 海水预处理249
 海水淡化249
 海水氮化的理论耗能量250
 海水脱盐的最小能量250
 海水综合利用251
 海水提金252
 海水提钾252
 海水提铀253
 海水提溴253
 海水提镁254
 海水喷流试验254
 海水腐蚀255
 海水腐蚀质255
 海军黄铜255
 海百合甾醇256
 海泥腐蚀256
 海-陆界面256
 海-空分级作用256
 海-空界面257
 海兔毒素257
 海兔素257
 海兔素-20258
 海兔紫素258
 海兔醇258
 海参毒素258
 海参素259
 海洋人工放射性260
 海洋大气腐蚀260
 海洋卫星-1号261
 海洋天然产物化学261
 《海洋天然产物：化学和生物学前景》261
 海洋天然含卤有机

物	262	《海洋药理学》	276	泰特-吉布森海水状
海洋天然放射性核		海洋界面化学	276	态方程式
素	262	海洋腐蚀	276	索氏提取法
海洋天然烃	262	海带二糖	279	索伦森pH标度
海洋天然放射性核素		海带氨酸	279	索洛扎诺法
不平衡规律	263	海带糖醇	279	载体
《海洋水化学》	263	海柳珊瑚素	279	盐
海洋化学	264	海星皂苷	279	盐析
《海洋化学》	265	海星甾醇	280	盐度
《海洋化学》	265	海星酮	280	盐度与氯度式关系
《海洋化学》	265	海胆色素A	280	盐度重新定义
《海洋化学》	265	海胆烯酮	281	盐误差
《海洋化学概论》	266	海萤萤光素	281	盐桥
海洋分析化学	266	海萤萤光素酶	282	盐雾试验
海洋生物医学	267	海萝胶	282	盐酸标准溶液
海洋污染	267	海蛇毒素	282	埃文斯图
海洋污染科学专家		海绵甾醇	282	埃克曼海水状态方程
组	267	海绵毒素	282	式
《海洋污染监测指		海绵核苷	283	逗留时间
南》	268	海葵毒素	283	配位化学
海洋污染膜	268	海藻灰	283	配位化合物
海洋有机化学	268	海藻粉	283	配位体
《海洋有机化学》	268	海藻提钾	283	配位数
海洋有机污染物	268	高分子量有机物质	284	配位体交换色谱法
海洋有机硫	269	高牛胆酸	284	配位键
海洋光滑面	270	UNESCO高压海水状		莱曼碳酸第一表观解
海洋-沉积物界面	270	态方程式	284	离常数
海洋沉积腐植质	270	高级醇	285	莫尔-克努森法
海洋学表及标准联合		高速液相色谱法	285	真菌甾醇
小组	271	高温电渗析法	286	真海绵甾醇
海洋放射化学	271	容量分析	286	核子
海洋放射年代学	272	衰变	286	核反应
海洋放射性	272	衰变率	286	核孔滤膜
海洋放射性污染	272	衰变常数	287	核海洋学
海洋表面微层	273	唐南平衡	287	核素
海洋环境	274	朗伯-比尔定律	287	核酸
海洋构筑物涂层	274	准确度	287	核磁共振法
海洋物理化学	275			核糖
海洋的化学组成模				格兰作图法
型	276			格里彭伯格法
		泰尔红紫	287	

【一】

泰尔红紫	287
------------	-----

【一】

- 格里斯-依洛斯韦法...299
 热力学平衡常数...299
 热力学第一定律...299
 热力学第二定律...300
 热力学第三定律...300
 热力学温标...300
 热力学缔合常数...300
 热水解法...301
 热化学...302
 热导率...302
 热函...302
 热效应...302
 热渗透法...302
 热偶腐蚀...303
 热量...303
 哥本哈根标准海水...303
 砷...303
 砷钼蓝法...303
 破坏结构剂...304
 原子...304
 原子价...304
 原子序数...304
 原子吸收分光光度
 法...304
 原子荧光光度法...305
 原子核...305
 原子能...306
 原子量...306
 原子量银...306
 原电池...306
 原电池腐蚀...306
 【1】
 紧要人群...306
 紧要食物...307
 紧要核素...307
 紧要器官...307
 【2】
 爱森肽...307
 铊...307
 铈...308
 铈-144...308
 铋...308
 钴...309
 钴-60...309
 钼...310
 钽...310
 钾...310
 钾-40...310
 钾石盐...311
 铀...311
 铀-238、铀-235、
 铀-234...311
 铀系...313
 铀系不平衡规律...314
 铀系测年法...314
 铅...315
 铅-210...316
 铁...316
 铁-55...316
 铁色素...317
 铍...317
 铍-10...317
 铋...318
 铂黑...318
 氯化作用...318
 3-氨基戊二
 酸氨基-2-羟基丙磺
 酸...318
 氨基酸...318
 氨基酸外消旋作用...319
 氨基糖...320
 羧基络合剂...320
 氮...321
 氧...321
 氧化还原指示剂...323
 氧化还原滴定法...323
 氧化状态图...324
 氧化状态的指示元
 素...325
 氧化剂...325
 氧化性营养盐...325
 氧化物...325
 氧化数...325
 氧代囊链藻醇...326
 氧波...326
 氧的补偿深度...326
 氧的溶解度方程...326
 氧最小(值)层...327
 氧循环...327
 氩...328
 缺氧水...328
 造水比...329
 特性吸附...329
 特殊相互作用理论...329
 特殊相互作用模型...329
 牺牲阳极法...329
 透明度...330
 复合膜...330
 α 射线...331
 β 射线...331
 γ 射线...332
 α 射线荧光分析...332
 胶化作用...333
 胶体...333
 胶体化学...333
 胶体状态...333
 胶体吸附浮选技术...333
 胶体溶液...333
 胶粒...334
 胱氨酸...334
 脂肪酸...334
 能斯脱公式...336
 【3】
 展开...336
 弱电解质...336
 弱放射性...336
 骏河毒素...336

预成营养盐	337
通气差电池	337
通量	337

十 一 画

【、】

液体海藻提取物	338
液相色谱法	338
液接电势	338
深海环境	339
混合物模型	339
渗透	339
渗透压	340
渗透系数	340
渔业水域	340
密度	340
章鱼毒素	341
章鱼胺	341
章鱼碱	341
盖斯定律	341
S-羟甲基高半胱氨 酸	341
羟基乙酸	341
羟基络合物	341
8-羟基喹啉	342
着生诱导因子	342
离子	342
离子与水的相互作 用	342
离子互吸理论	342
离子化合物	342
离子介质法	342
离子介质活度标度	342
离子半径	342
离子生成热	344
离子对	344
离子交换分离法	344
离子交换法测定总阳	

离子浓度	344
离子交换剂	344
离子交换膜	344
离子交换膜制盐法	345
离子迁移数	345
离子体积的加和性	345
离子氛	345
离子的水合	345
离子的析出电势	345
离子的偏摩尔体积	346
离子选择性电极	346
离子浮选	346
离子淌度	346
离子强度	347
离子强度原理	347
离子缔合理论	347
离子键	348
痕量元素的再循环	348
痕量分析	348
麻痹性贝毒	348
粘度	349
粘度B系数	349
粗马尾藻甾醇	349
焊接腐蚀	349
烩	350

【一】

理论稀释线	350
理想气体	350
理想气体状态方程 式	351
理想溶液	351
基耶达法	351
萤蕈	352
营养盐	352
营养盐的再生	352
菲	352
菲克第一定律	352
莱子甾醇	353
莱油甾醇	353

黄色物质	353
蒽蒽	353
梯度洗脱	354
梅花参背	354
检出限	354
控制电势电解法	354
pH控制法	355
接地电阻	355
接触电势	355
接触腐蚀	355
掩蔽作用	356
排阻色谱法	356
排流法	357
推定许用限值	357
酚类	357
酚酞	358
硅	358
硅-32	358
硅甲黄素	358
硅的循环	358
硅钼黄法	358
硅钼蓝法	358
硅酸	360
硅酸盐标准溶液	360
硅藻黄素	360
硒	360
勒夏忒列原理	361

【二】

悬汞电极	361
悬浮固体	361
悬浮物	361
悬浮胶体	361
眼色素	361
蜡肽	362

【三】

第一类决定电势离 子	362
第二类决定电势离	

紫菜胶	390	氯丹	398	谱法	405
黑指纹海兔快	390	氯度	398	溶质	405
黑素	390	氯度比值	399	溶度积	405
喷丸处理	391	氯度的氯当量	399	溶跃层	405
喷砂处理	391	氯容	399	溶胶稳定剂	405
晶间腐蚀	391	短指软珊瑚内酯	400	溶液	406
蛤仔毒素	391	短裸甲藻毒素	400	溶解	406
蛤素	391	鹅肌肽	400	溶解有机氮	406
幅叶藻氨酸	392	剩余碱度	400	溶解有机碳	406
【/I】		稀土元素	400	溶解有机磷	407
等电点	392	稀释效应	400	溶解迁移指数	407
等压过程	392	稀释热	400	溶解的二氧化碳	407
等当点	392	焦脱镁叶绿酸-a	401	溶解度	407
等指海藻毒素	392	鲁特方程	401	溶解热	408
等容过程	392	缔合分子	401	溴	408
等离子点	392	缔合式电解质溶液	401	滤液	408
等温过程	392	缔合度	401	新陈代谢	408
等温压缩率	392	缓冲容量	401	新烟裂碱	408
筛网取样法	392	缓冲溶液	402	裸藻淀粉	409
铈	393	缓蚀剂	402	【一】	
铈	393	缓蚀效率	403	雅各布森, J. P.	409
铈-65	394	循环	403	零电荷点	409
铈还原法	394	【-】		酪氨酸	410
铈型吸附剂	394	隔离体系	403	蒙乃尔合金	410
铈参比电极	394	疏水化合物	403	蒸发热	410
铈-隔还原法	395	疏水性水合	404	蒸汽压	410
铈	395	疏水胶体	404	蒸汽压缩真空冷冻	
铈	395	疏水键	404	法	410
链式反应	395	十 三 画		蒸汽压缩真空蒸馏	
钴	395	【、】		法	411
钴系	395	溶剂	404	蒸汽压缩蒸馏法	412
钴系元素	395	溶剂萃取分光光度		蒸汽吸收真空冷冻	
氮	395	法	404	法	412
氮气	396	溶剂萃取分离法	404	蒸馏法	412
氮的循环	397	溶剂萃取法海水淡		蓝斑章鱼毒素	412
氮	398	化	405	蓝藻叶黄素	412
氯化钠	398	溶剂萃取原子吸收光		碘	412
氯化钾	398			碘量法测溴	413
氯化镁	398			碘	413

羧酸盐碱度414

【J】

置信限414

【J】

催化比色法414

催化反应415

催化电流415

催化作用415

催化剂415

催化毒物415

J-鼠李糖415

锗416

锡416

键能416

锰416

詹姆斯方程417

鲑鱼毒素417

鲍灵418

微孔滤膜418

微层富集作用418

微荧光法测定铵418

微量分析418

腺色素419

腺苷三磷酸419

腺嘌呤420

缝隙腐蚀420

【J】

群海绵素420

叠层过滤421

十四画

【J】

滴汞电极421

滴定421

滴定曲线421

滴定法测定硫化氢421

滴定剂422

滴定终点422

滴定度422

滴定碱度422

滴滴涕422

漏斗取样法423

赛冷, J.G.423

赛特谢诺公式423

腐蚀反应423

腐蚀电池424

腐蚀电势424

腐蚀产物424

腐蚀形态424

腐蚀试验425

腐蚀环境425

腐蚀疲劳425

腐蚀速率426

腐蚀控制426

腐植化作用426

福希哈默尔, J.G.426

褐藻丹宁426

褐藻甾醇427

褐藻淀粉427

褐藻酸428

褐藻酸丙二醇酯428

褐藻糖胶428

精密度429

精氨酸429

【一】

静止汞电极429

静电喷漆429

酶促反应429

酸430

酸碱滴定法430

聚沉作用430

聚变430

碱430

碱土金属431

碱系数431

碱金属431

碱度431

碳-14432

碳-氮-磷-氧比值432

碳循环433

碳酸盐体系434

碳酸盐碱度434

碳酸钙的补偿深度434

碳酸钙的饱和度435

碳酸钙的饱和深度435

【I】

颗粒有机物436

颗粒有机碳分析法437

颗粒糖437

蜡酯438

【I】

镓438

镁438

铈438

铈-90439

铈单位441

稳定示踪原子441

稳定同位素441

稳定同位素稀释法441

稳定状态441

稳定核素442

膜电势442

膜压力442

缩合反应443

缩聚物443

【I】

随机误差443

十 五 画

【、】

潮间带环境	443
潮间带腐蚀	444
潮解	445
鲎胆甾醇	445
摩尔	445
摩尔分数	445
憎液溶胶	445
焰	445

【一】

蕨藻品	445
蕨藻素	446
蕨藻甾醇	446
槽沟海葵黄素	446
醋酸纤维素混合膜	446
醋酸纤维素膜	446
酞氢醌电极	447

【【】

墨角藻黄素	447
墨菲-赖利法	448

【／】

箱鲀毒素	448
镉	448

镉-铜还原法	449
镍	449
德尼格斯-阿特金斯 法	450
德拜-许克尔理论	450
缬氨酸	450
滕氏蓝	450

十 六 画

【、】

激光荧光法	451
摩擦腐蚀	451
凝聚剂	451
糖类	451
糖蛋白	452
糖醛酸	452

【一】

酶	453
螯合物	453
螯合树脂分离法	454
螯合树脂富集原子吸 收分光光度法	455
薄片取样法	455
薄层色谱法	455

【／】

鲸胰岛素	455
------------	-----

鲸蜡	455
鲸蜡醇	456
鲸醇	456
锗	456

十七画以上

戴维斯方程	456
磷	456
磷化处理	456
磷的循环	457
磷钼蓝法	457
磷酸盐	457
螺凹顶藻烯酮	457
镁	457
镉	458
镉系元素	458
镉-茜素络合酮法	459
镭	460
颤藻黄素	461
藻胶	461
麝香蛎素	461
囊链藻醇	462
镉	462
镉	462
镉	462
pE	462

——大气压国际海水状态方程式

(international equation of state for sea water at atmosphere)

见一大气压 UNESCO 海水状态方程式

一大气压 UNESCO 海水状态方程式 (UNESCO equation of state for sea water at atmosphere)

F. J. 米勒罗等用下式表示 1 大气压下, 海水密度 ρ 与温度 t 和盐度 S 的关系:

$$\rho = \rho_0 + AS + BS^2 + CS^3$$

式中 ρ_0 为水的密度

$$\begin{aligned} \rho_0 = & 999.842594 + 6.793952 \\ & \times 10^{-2}t - 9.095290 \times 10^{-3}t^2 \\ & + 1.001685 \times 10^{-4}t^3 \\ & - 1.120083 \times 10^{-6}t^4 \\ & + 6.536332 \times 10^{-8}t^5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A = & 8.24493 \times 10^{-1} - 4.0899 \\ & \times 10^{-3}t + 7.6438 \times 10^{-6}t^2 \\ & - 8.2467 \times 10^{-7}t^3 + 5.3875 \\ & \times 10^{-9}t^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B = & -5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \\ & \times 10^{-4}t - 1.6546 \times 10^{-6}t^2 \end{aligned}$$

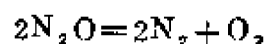
$$C = 4.8314 \times 10^{-4}$$

此方程就是 1 大气压的海水状态方程, 已由联合国教科文组织 (UNESCO) 建议在海洋学用表和规范中使用, 故得名。

此方程式亦称一个大气压国际海水状态方程式。

一氧化二氮 (nitrous oxide)

N_2O 无色气体, 常温下比较稳定, 不与臭氧、卤素、碱金属等起反应。高温时分解。

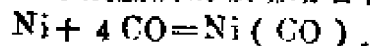


这时, 它是一个强氧化剂, 可助燃, 可氧化许多碱金属和若干碳化物。一氧化二氮溶于水和碱性溶液, 但不形成次硝酸和次硝酸盐。

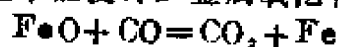
关于一氧化二氮的地球化学行为人们了解甚少。大气中的一氧化二氮主要来源于土壤中细菌活动的产物。最早调查大洋中一氧化二氮含量的是 H. 克雷格和 L. I. 戈登, 他们 1963 年报导了南太平洋三个水样一氧化二氮调查结果, 变化范围为 7—12 毫微摩尔/千克。1971 年 C. E. 荣格等在大西洋测得大量的一氧化二氮数据, 在 500—1000 米深度范围内一氧化二氮的含量约为 11 毫微摩尔/千克, 这个数值接近按海水与大气一氧化二氮分压处于平衡时预计值的二倍; 从 1000—3000 米深度范围采集的水样, 一氧化二氮处于过饱和状态, 饱和度为 150—170%。关于海水中出现这么高的一氧化二氮的机理, 人们尚不清楚。

一氧化碳 (carbon monoxide)

CO 无色、无臭的剧毒气体, 能自然, 不助燃。其若干物理化学性质与氮很相似 (见表)。一氧化碳在水中溶解度很小, 20°C 100 体积水中溶解 2.3 体积, 较易溶于乙醇中。一氧化碳主要化学特征是加合作用和还原性。与硫加热生成硫氧化碳 (COS), 与氯在光和铂粉影响下化合成光气 (COCl₂), 能与许多金属化合, 特别是与 Fe、Ni 和 Cr 等在高温高压下形成金属的羰基络合物:

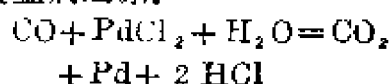


在高温下能使许多金属氧化物还原:



性 质	CO	N ₂
熔点(°C)	-209	-210
沸点(°C)	-190	-196
液体密度	0.793	0.796
临界温度(°C)	-140	-146
临界压(大气压)	38	35

在常温下能与溶液内的金属化合物起反应而使金属还原:



一氧化碳与人类活动密切相关。近年来,它在大气中和海洋里的化学行为及其地球化学循环引起人们极大的关注。大气中一氧化碳的总量约为 $5-10 \times 10^{14}$ 克,而从二十世纪六十年代后期,人类活动每年产生一氧化碳竟达 2.6×10^{14} 克。海洋观测表明,大洋中对流层一氧化碳的分压,北半球($0.1-0.2 \times 10^{-6}$)比南半球($0.04-0.12$

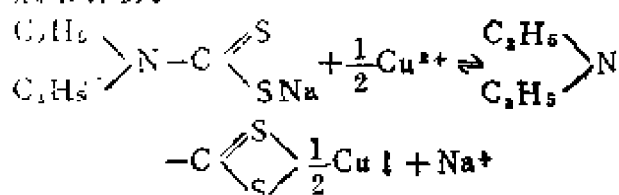
$\times 10^{-6}$)高。人们正致力于探索海-空间一氧化碳的循环过程。

乙酸铀酰锌钠重量法 (sodium

zinc uranyl acetate gravimetry) 测定钠含量的一种方法。1928年H.H.博伯采用乙酸铀酰锌钠重量法测定钠的含量。1939年J.D.罗伯逊将该法用于海水分析。海水中钠离子与乙酸铀酰锌作用生成乙酸铀酰锌钠沉淀, $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将沉淀过滤、洗涤、干燥、称重,即可得到海水中钠的含量。

2画

二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 分光光度法 (sodium diethyldithiocarbamate spectrophotometry), 测定铜离子含量的一种方法。1937年J.P.赖利将该法用于海水分析。在弱碱性 ($\text{pH} \sim 9$) 溶液中二价铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 反应生成络合物:



络合物呈棕色胶体,用非极性有机溶剂 (CCl_4 , CHCl_3 等) 萃取,得到棕色溶液,其颜色强度和 Cu^{2+} 含量成比例,在436纳米波长进行光度测定,与标准溶液比较,即可得到海水中铜离子含量。

在海水中与Cu共存的Fe、Co、Ni等金属离子也能与二乙基二硫代氨基甲酸钠形成有色络合物,干扰铜的测定。通常先于海水中加入乙二胺四乙酸二钠和柠檬酸三铵络合剂掩蔽 Fe^{3+} 等干扰离子,然后提高样品pH值 ($\text{pH} \sim 9$) 再按上述方法测定铜。

二水石膏 (dihydrate of gypsum)

见石膏

二甲基二硫 (dimethyl disulphide) $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$, 又称二硫化二甲基, 简称DMS。室温下为液体。沸点 109.5°C 。熔点 -98°C 。比重 1.0647 ($20/4^\circ$)。海水中存在的一种硫代谢产物。由需氧生物或厌氧生物分解蛋氨酸而得, 或由胱硫醚通过S-甲基半胱氨酸亚砷水解而得, 并同时生成甲基硫代磺酸甲酯。在海洋环境中还可由甲硫醇氧化生成。它是水溶液中最稳定的有机多硫化物, 其对氧化作用的稳定性高于硫和无机多硫化物。

二甲基亚砷 (dimethyl sulphoxide) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 简称DMSO。一种含硫有机化合物。强吸湿性液体。沸点 189°C 。熔点 18.5°C 。比重 1.100 ($20/20^\circ$)。溶于水和多种有机溶剂。广泛存在于海洋表层水中, 含量可高达 $1.56-3.12 \times 10^{-6}$ 克/升。在水柱中的分布有两个特征: (1) 只存在于真光层内; (2) 垂直分布与二甲基次肿酸相似, 后者为藻类生化过程的一种甲基化含砷化合物。DMSO来源于藻类活动, 但与光合反应、腐解作用和细胞衰亡过程无直接关系, 而是作为一种藻类活动的“副产物”, 是在藻类稳态生长的条件下直接生成的。DMSO也存在于由海洋气团形成的降雨、河川、湖泊等淡水体系中。在自然环境中, DMSO还可由甲硫醚经光化学氧化和生物学氧化而得。

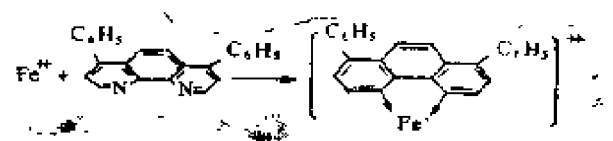
DMSO不存在于海水的真光层之下, 说明能迅速转化或移离。转化过程可以是脱甲基化或矿化作用。它的矿化作用主要为生物学过程。其蒸气压很低 (15° 时为 0.3 毫米汞柱), 因而直接蒸发或海洋→大气通量不大; 降雨中的

DMSO应为甲硫醚的光氧化产物。

海洋中DMSO的研究对硫的地球化学具有重要意义。

β-二甲硫基丙酸(内)盐 (dimethyl-β-propiothetin) $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, 又称二甲丙噻亭或二甲基羧乙基砷(盐), 简称β-DMPT。藻类硫代谢的一种特殊产物。存在于浮游植物、水生大型植物和海洋动物中。最初在帚状多管藻中发现。在14种海洋浮游植物中测得浓度为 0.07—2.9% (按湿重以氯化砷计)。其可能由蛋氨酸生成, 在生物体内经酶促分解而生成甲硫醚 ($\text{CH}_3\text{S}(\text{H})$)。β-DMPT也能通过海洋食物链传递, 最后在鱼体中分解为甲硫醚释出。对藻类的甲基转移起重要作用。

4,7-二苯基1,10-邻菲罗啉法 (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline method) 测定海水中铁的一种方法。1954年G.J.刘易斯和E.D.戈德堡用该法测定海水中溶解铁。在弱酸条件下 (pH 4~5), 海水中亚铁和4,7-二苯基1,10-邻菲罗啉发生反应生成红色络合物:



红色络合物用异戊醇萃取, 其红色强度和铁含量成比例, 在530纳米波长下进行光度测定, 与标准曲线比较, 可得到海水中铁的含量。

海水中溶解铁主要以三价形式存在, 测定之前需用还原剂(盐酸羟胺)将其还原成二价, 再进行显色测定。

该方法灵敏度高, 海水中共存离子基本上不干扰铁的测定。

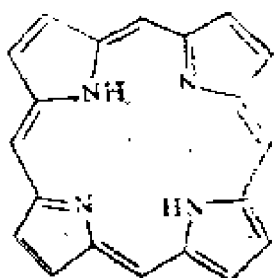
二苯醚 (diphenyl ether)



又称苯醚。
一种在海洋
环境中检出

的有机污染物。无色晶体。有洋海棠的气味。熔点 27°C 。沸点 259°C 。比重 1.086 (20°C)。不溶于水、无机碱和酸溶液，易溶于乙醇、乙醚、苯和冰醋酸。用作传热介质和制造香皂的香料等。有些性质与多氯联苯相似。能在海洋生物中积累，例如在海水中的浓度一般为毫微克/升级，但在海洋动物脂肪中的含量高达毫克/千克级。

二氢卟吩 (chlorins) 又称二氢卟啉。以7,8-二氢卟啉作为基本结构骨架的一类化合物：



四个吡咯环骨架中间的空隙里可以共价键和配价键与不同的金属相结合，环上可连有不同的取代

基。二氢卟吩类化合物存在于生物、近代海洋沉积、土壤中。主要由叶绿素演变而成，为叶绿素向卟啉类转化过程中的中间产物。如在海洋沉积中检出的脱镁叶绿素a、脱镁叶绿酸a、二氢植醇脱镁叶绿酸酯等。在缺氧海盆的沉积中含量较高。为一类生源标示物。

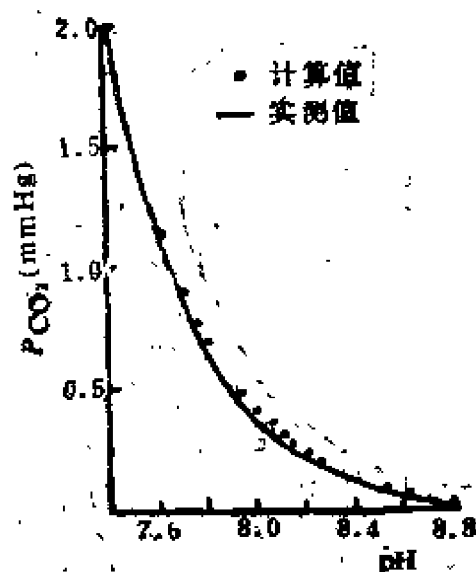
二氧化硫吸收法 (sulphur dioxide absorption method)

见道吸收法

二氧化碳分压 (partial pressure of carbon dioxide) 海水样品中二氧化碳分压就是与该样品处于平衡状态的气相中二氧化碳的分压。海水的二氧化碳分压用 P_{CO_2} 表示，而大气中实际的二氧化碳分压用 p_{CO_2} 表示。虽然这两个量的数值类似 (大约 3.20×10^{-4} 大气压)，但它们很少相等。海洋与大气

间 CO_2 交换的方向决定于这两个分压之差，如 $P_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2}$ ，则 CO_2 由海水进入大气，反过来大气中的 CO_2 就溶于海水。

海水的二氧化碳分压与温度、生物的光合作用、呼吸作用以及海水的pH有关。温度升高， P_{CO_2} 增加。生物的光合作用吸收 CO_2 ，使 P_{CO_2} 降低，呼吸或是有机碎屑的氧化腐解放出 CO_2 ， P_{CO_2} 升高。海水的pH降低则 P_{CO_2} 升高，如图所示：



P_{CO_2} 与海水 pH 的关系

在某些环境， P_{CO_2} 出现周日变化：白天光合作用强， P_{CO_2} 降低，黑夜呼吸作用强， P_{CO_2} 增加。不能把 P_{CO_2} 的日变化全都归结于生物活动，有时温度因素是主要的。

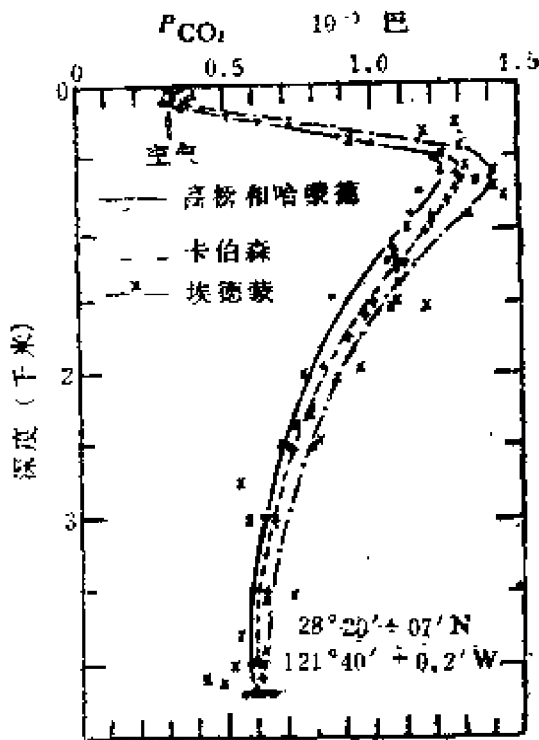
据L.I.戈登的报告，北太平洋表层水 P_{CO_2} 有显著的季节性变化，例如在他观测的亚北极区，1968年10月到1969年3月 P_{CO_2} 增加了 60×10^{-4} 大气压，可能是由于该海区在这期间生物合成活动停止，以及风暴使表层水与富含 CO_2 的下层发生混合的结果。

大洋表层水的 P_{CO_2} 在250—450

$\times 10^{-6}$ 大气压之间变化。在赤道大西洋和赤道太平洋, 有高的 P_{CO_2} 带存在, 在印度洋也是赤道附近 P_{CO_2} 高, 由赤道向南 P_{CO_2} 逐渐下降。在所有大洋的亚热带都有低 P_{CO_2} 的区域。³ 某些上升流区, 水中 P_{CO_2} 达到极高的数值。例如智利沿岸水的 P_{CO_2} 超过 600×10^{-6} 大气压。在高纬度区, 例如在巴伦支海和喀拉海, 包括湾流向北伸展的部分, 通常其 P_{CO_2} 比大气中的 P_{CO_2} 低。

P_{CO_2} 在表层水中的分布与 $PO_4^{3-}-P$ 的分布有很好的相关关系。这是因为生物合成吸收 CO_2 时, 也吸收磷酸盐和其他营养盐, 有机碎屑的氧化同时放出磷酸盐和 CO_2 所致。

P_{CO_2} 随深度的变化如图所示。典型



P_{CO_2} 的垂直剖面

的 P_{CO_2} 剖面开始随深度而增加, 并在一定深度上表现出极大值, 其深度与溶解氧的极小值深度一致。在此深度以下 P_{CO_2} 在或多或少在变得恒定之前都要

降低或随深度逐渐降低, 详细情况与所经过的个别水团有关。

缺氧水的 P_{CO_2} 一般比 P_{CO_2} 高, 最高可达 2000×10^{-6} 大气压 (见缺氧水)。

二氧化碳体系 (carbon dioxide system)

见碳酸盐体系

二氧化碳的水合平衡常数 (hydration equilibrium constant of carbon dioxide)

见溶解的二氧化碳。

二氧化碳的溶解度 (solubility of carbon dioxide) 在海洋化学上所涉及的二氧化碳分压 P_{CO_2} (见二氧化碳分压) 范围内, CO_2 在水中的溶解度服从亨利定律 (见亨利定律) 即

$$C_{CO_2}(\text{总}) = \alpha \cdot P_{CO_2}$$

式中 $C_{CO_2}(\text{总})$ 代表 CO_2 和 H_2CO_3 浓度之和, α 是溶解度系数, 为温度、压力和盐度的函数。

早期所引用的值都取自 K. 布赫等人的海水中 CO_2 溶解度表, 该表是根据博尔对 NaCl 溶液的测定结果制定的, 其中假定, 海盐对溶解度的影响与同样重量的氯化钠的影响相同。但 J. 莱曼指出, 布赫所作的这个假定, 并不完全正确。布赫对盐度为 36 的海水所推荐的值, 实际上用到盐度为 35 的水更正确。

1971 年 C. N. 默里和 J. P. 赖利用比重法测定了酸化海水中 CO_2 的溶解度, 证明了莱曼的意见是正确的。他们测定的温度范围是 $1-35^\circ C$, 氯度范围为 $0-20$ 。酸化可以抑制碳酸解离, 以保证其几乎全部以分子形式存在, 而没有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 并且此时 H_2CO_3 分子的量也很少 (见溶解的二氧化碳)。C. D. 基林曾建议, 默里和赖利的上述实验结果可用下式概括:

$$\log_{10} \alpha = \frac{2622.38}{T} - 15.5873$$

$$+ 0.017841T - C$$

$$\times (0.0117950 + 2.77676 \times 10^{-6}T)$$

R. F. 韦斯 1974 年也考查了海水中 CO_2 的溶解度问题，他的结果证实了默里和赖利测定结果的准确度，但他作了两点修正：1. 测定纯水中 CO_2 的溶解度也要酸化；2. 对气相中 CO_2 的非理想情况作出校正。按韦斯的意见，默里和赖利的结果用下式表示：

$$\ln \alpha = -60.2409 + 93.4517$$

$$\times \frac{T}{100} + 23.3585 \ln \left(\frac{T}{100} \right)$$

$$+ \left[0.023517 - 0.023656 \times \frac{T}{100} \right. \\ \left. + 0.0047036 \times \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] S$$

式中 α 为溶解度系数，单位是摩尔分子/千克海水大气压， T 为绝对温度， S 为盐度。

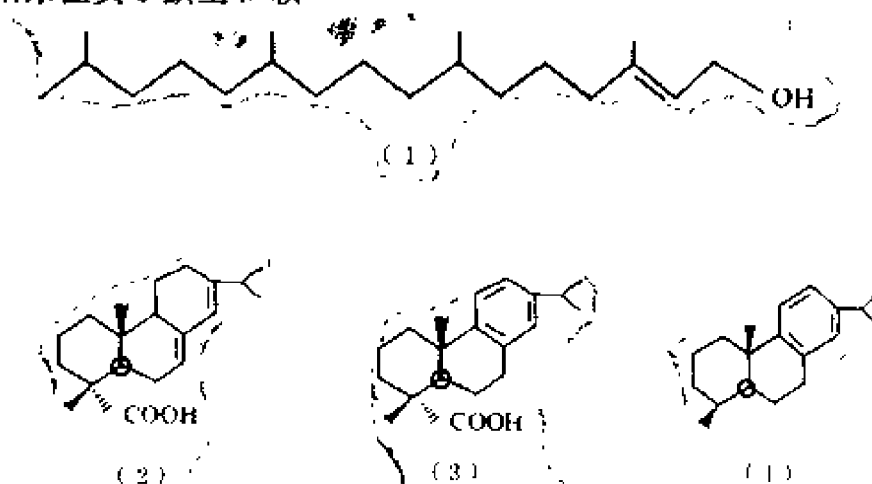
二氧化碳的溶解度系数 (solubility coefficient of CO_2)

见溶解的二氧化碳

二萜类化合物 (di-terpenoid)

分子的基本骨架由四个异戊二烯单位构成的化合物。可为链状或环状结构。链状二萜类如植醇 (1)，以结合形式存在于植物体中，为在海水和海洋沉积物

中检出的一种微量成分；环状二萜类如松香酸 (2)，它的衍生物如脱氢松香酸 (3)、脱氢松香亭 (4) 等存在于海洋沉积物中。环状二萜系化合物不是海洋生物是自生物质，主要来自陆地高等植物的树脂物质，为一类陆源有机物进入海洋沉积的标示物。

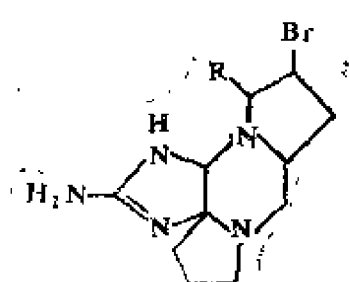


二硫化碳 (carbon disulphide)

CS_2 ，无色挥发性易燃液体。沸点 46.25°C 。比重 1.26 ($22/20^\circ$)。难溶于水，易溶于有机溶剂。有毒！为一种工业产物，主要作溶剂和去脂剂用。使用过程中因易挥发而逸入大气，并通过空-海界面进入海洋；海洋自身也能生产二硫化碳。因而广泛存在于海水和近岸底沉积中。在开阔大洋水中的平均浓度约为 5×10^{-10} 克/升，在停滞的海湾和缺氧软泥中的含量较高，说明近岸海底的缺氧环境是二硫化碳的一个生产地。可能是半胱氨酸分解的产物。二硫化碳在含氧的海水中至少能稳定存在 10 天，因此能参与自近岸海底返回表层水的硫迁移。

二溴扁海绵素 (dibromophakellin)

一种溴代的氮杂环化物。熔点 $237-245^\circ\text{C}$ (分解)。 $[\alpha]_D^{20} -203^\circ$ 。对许多微生物显示生长抑制作用。从扁扁海绵

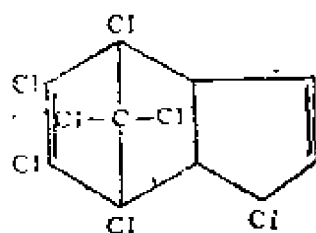


R = Br, 二溴扁海绵灵
R = H, 4-溴扁海绵灵

(*Phakella flabellata*) 分得。其类构物 4-溴扁海绵灵, 熔点 170—180°C (分解), 也分自同种生物。

丁二酮-肟法 (biacetylmonoxime method) 又称双乙酰单肟法。直接测定海水中尿素含量的一种重要的比色法。此法是在弱氧化剂存在的强酸溶液中, 尿素与丁二酮-肟反应形成缩合产物, 在锰离子的存在下继续与氨基脲发生复杂反应形成洋红色的分子络合物。最大吸光度在 520 毫微米处。摩尔吸光系数约为 21000。加入过量的氯离子时反应的灵敏度增加, 磷酸根离子的存在能改善重现性。反应对符合通式 $R_1NHCONHR_2$ 的化合物均给出正结果, 式中的 R_1 为氢或单一脂肪基, R_2 不能为酰基。海水中的普通离子和多数氨基酸对此法无干扰。但瓜氨酸、尿囊素、硫脲和联二脲有干扰。因此在动物生产量高的水域中, 瓜氨酸会对测定有影响。此法已有自动分析系统。

七氯 (heptachlor)



俗称七氯化萘, 一种有机氯杀虫剂。纯品为无色晶体, 熔点 95—96°C, 比重 1.57—1.59C,

工业品为白色蜡状固体。在空气、日光、150°C 温度以及潮湿情况下均很稳定。难溶于水, 易溶于有机溶剂。用

于防治地下虫害和卫生害虫。可加工成乳剂、粉剂和熏蒸剂。常与杀菌剂、肥料等混合使用。对人畜有剧毒。为一种污染海洋环境的物质。目前有些国家已禁止使用。

人与生物圈计划 (man and biosphere programme, MAB) 联合国教科文组织 (见“联合国教育、科学及文化组织”) 于 1971 年实施的一项国际性、政府间计划, 它的主要目的是为协调人与环境的关系, 为合理而持久地利用自然资源提供科学情报。在工作中它提倡多学科的综合研究, 并强调决策者、科学家和当地居民之间的密切合作。

中国于 1971 年参加了国际“人与生物圈计划”, 同时当选为理事国, 并在第七届理事会上被选为副主席。1978 年 9 月经国务院批准成立了“中华人民共和国人与生物圈委员会”, 秘书处设在中国科学院内。1980 年 1 月经“人与生物圈计划”国际协调理事会执行局批准, 长白山、卧龙山、鼎湖山三个自然保护区网, 有 10 个项目成为国际 MAB 实施项目。国际 MAB 的工作项目中与海洋有关的项目有: 人类活动对湖泊、沼泽、河流、三角洲、三角湾、沿海地带的价值和资源的影响; 岛屿生态系统的生态学 and 合理利用; 对陆地和水中生态系统的虫害管理以及肥力利用的生态评价; 大型工程对人及其环境的影响; 对环境质量的认识; 环境污染及其对生物圈的影响。

人工放射性 (artificial radioactivity)

见同位素。

人工放射性同位素 (artificial radioactive isotope)

见同位素。

人类环境会议 (United Nations Conference on the Human Environment) 联合国处理海洋污染问题的主要渠道之一。

随着各国政府对保护环境问题的重视, 1968年瑞典常驻联合国代表建议召开一次世界性的联合国人类环境会议。继经联合国理事会推荐之后, 大会通过了这一建议。

在人类环境会议的筹备工作中, 海洋污染也被列为最重要的议程项目之一, 为此筹备委员会设立了政府间海洋污染工作组。该工作组讨论了防止海洋污染的综合计划基础, 拟定了保护海洋环境的指导方针和总则, 通过了“海洋倾废条文章案”。

1972年6月5日至16日联合国人类环境会议在瑞典的斯德哥尔摩召开。包括我国在内共有113个国家代表参加。这是国际上第一次以全球规模全面处理环境污染问题, 以图保护和维持地球上整个生态系统的一次重大努力。

会议通过了一项重大决议, 从而导致联合国大会于同年12月15日决定成立“联合国环境规划署”(见“联合国环境规划署”)。

会议还通过了《人类环境宣言》(见“人类环境宣言”), 赞同了政府间海洋污染工作组提出的“目标声明”及一系列有关海洋污染的建议。

政府间海洋污染工作组提出的目标声明如下: “海洋环境及其中的一切生物对人类十分重要。每个人对确保这个环境受到妥善管理, 并使其素质和资源不致遭到损害都有着利害关系。就沿海地区资源来说, 尤其如此。海洋吸收废物并化为无害的力量和使天然资源再生的能力, 并不是无限的。妥当的管理必不可少, 而且必须把防止和控制海洋污染的措施视为这种管理海洋及其天然资

源办法的根本要素。”

会议还建议各国政府在适当联合国机构的帮助和指导下, 接受并执行有关控制海洋污染源的现行法律文件, 保证其所辖船舶遵守控制污染的各项规则。

关于海洋倾废, 会议特别建议把政府间工作组在1972年4月的冰岛雷克雅未克会议和5月的伦敦会议上拟订的条款草案及附件提交联合国海底委员会和定于当年在英国召开的防止海洋污染会议。

《人类环境宣言》 (Declaration on the Human Environment, DHE) 联合国人类环境会议通过的有关人类环境的宣言。第一个关于保护人类环境的国际原则声明——宣布了人类有权享有优良的环境, 有责任为后代保护和改善环境。宣言申明, 各国负责任确保其活动不致对其他国家的的环境引起损害, 各国应互相合作, 发展关于国家对由于其活动在国界外造成的污染和其他环境损害的责任与赔偿问题的国际法。宣言还申明, 环境政策应增进发展中国家的发展, 而不应对它有不利的影响。

《人类环境宣言》共有26条原则, 其中与海洋污染有关的原则是:

“7. 各国应该采取一切可能的步骤, 防止海洋受到那些会对人类健康造成危害的、损害生物资源和海生物的、破坏舒适环境的或妨害对海洋进行其他合法利用的物质的污染。

“21. 按照联合国宪章和国际法原则, 各国具有按自己的环境政策开发自己的资源的主权。并且有责任保证在它们管辖或控制内的活动, 不致损害其他国家的环境或本国管辖范围以外地区的环境。

“22. 各国应进行合作, 以进一步发展有关它们管辖或控制之内的活动对它们管辖以外的环境造成污染和其他环

境损害的受害者承担责任和赔偿问题的国际法。”

人工海水 (artificial sea water, synthetic sea water) 用化学试剂配制成的水溶液,其成分与海水主要成分相同,常代替天然海水用于科学研究。人工海水与天然海水的差别是前者

没有悬浮物,有机物和生物物质。根据研究工作的需要,如为了养殖生物,在人工海水中还可以加入某些营养盐类。人工海水的配制已有多种,下列配方是近年来使用较多,而又较好符合海水成分的配方。

人工海水配方

NaCl	23.026克	53.27毫升1.0M	MgCl ₂ 溶液
Na ₂ SO ₄	4.008克	10.33毫升1.0M	CaCl ₂ 溶液
KCl	0.677克	0.90毫升0.1M	SrCl ₂ 溶液
NaHCO ₃	0.196克		
KBr	0.098克		
H ₃ BO ₃	0.026		
NaF	0.003		

加水至总重量为1000克通气后pH应在7.9至8.3之间

人源有机硫 (anthropogenic organo-sulphur) 由于人类活动而引入环境的含硫有机化合物。进入海洋的主要渠道是工业污水排放和陆地径流、气溶胶输送和降雨、船舶废弃物投放和油船事故等。这类污染物来源广、种类多,主要包括:(1)石油有机硫。原油含硫量为0.05—14%,多数为0.1—3%。海洋受到石油污染时也同时受到有机硫的污染。在海洋样品中检出的石

油有机硫有苯并噻吩、二苯并噻吩、萘并苯并噻吩以及它们的烷基衍生物等。它们倾向于优先在海洋生物中富集。(2)工业源有机硫。包括气硫化碳、二硫化碳、硫醇、烷基硫化物、硫醚、噻吩以及作为阴离子表面活性剂使用的烷基芳基磺酸盐和烷基硫酸盐等。(3)农业有机硫。包括含硫有机肥料、有机硫杀虫剂和杀菌剂等。

3画

广度性质 (extensive properties) 亦称容量性质。其数值与体系的数量成正比的性质。如体积、重量、热容量、内能等等。此种性质在一定条件下具有加和性,即整个体系的某种广度性质是体系中各部分该种性质的总

和。

某种广度性质除以总质量或摩尔数之后即为强度性质(见强度性质)。

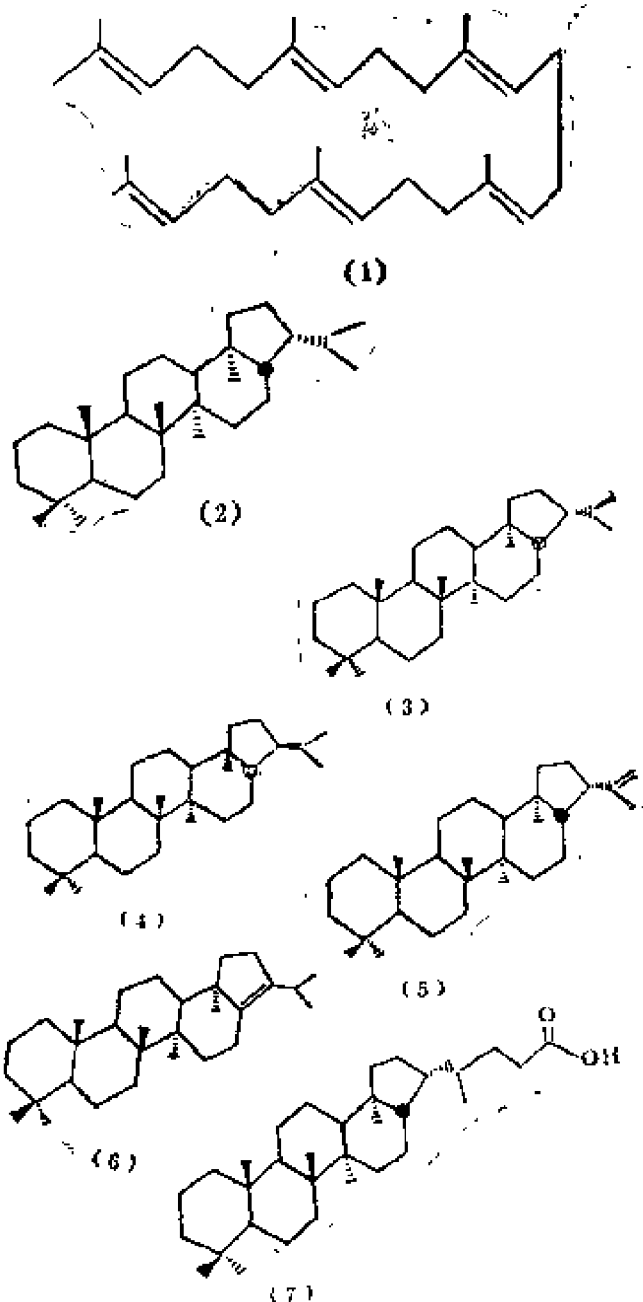
三卤甲烷 (trihalogenomethane) CHX₃,又称卤仿(haloform),

一类多卤代烃。三个相同或不同的卤原子置换了甲烷分子中三个氢原子所得的化合物。常见的有三氯甲烷(氯仿, CHCl_3)、三碘甲烷(碘仿, CHI_3)、三溴甲烷(溴仿, CHBr_3)等。存在于海水、河水、自来水和某些海洋生物中。例如在红藻中检出了溴仿、氯仿、碘仿和其他多卤代烃。水域中的氯仿和溴仿主要来自现场化学合成。已证明原水作氯化处理时有机物质发生反应形成氯仿、溴仿、二氯一溴甲烷(CHBrCl_2)、一氯二溴甲烷(CHBr_2Cl)等。在海水中主要形成溴仿。大气中的甲烷也能与氯反应形成氯仿进入海洋。卤仿有致癌作用。近年来一些国家已对饮用水中总卤仿的最大容许浓度作了明确规定。水中卤仿的含量可用气相色谱法测定。

三萜类化合物 (tri-terpenoid)

分子的基本骨架由六个异戊二烯单位连结而成的化合物。可为链状或环状结构。广泛分布于植物、沉积物和少数动物中。海洋中典型的无环三萜是角鲨烯(1); 环状三萜类多为五环结构, 作为微量成分普遍存在于海洋沉积物的类脂物中, 最重要的是忽布烷(2)及其立体异构体的衍生物。如17(α)-忽布烷(3), 龙葵烷(4), 忽布烯-22(29)(5), 忽布烯-17(21)(6), 高二忽布烷酸(7)等。在海洋沉积物中由下述三种情况形成: (1)地球化学作用。即由于地质环境的物理-化学反应对 C_{30} 生物类脂化合物的转化而成; (2)生物地球化学作用。即在形成沉积物时生物体本身的作用; (3)生物化学作用。即在沉积作用之前在生物体内形成。

三氟氯甲烷 (monofluoro-trichloromethane) CCl_3F 又称一氟三氯甲烷, 氟氯烷或氟利昂(freon)的



一种。简称氟利昂-11或F-11。易挥发液体。沸点 23.7°C 。比重 1.487 ($20/4^\circ$)。难溶于水。化学性质极其稳定, 不与酸和氧化剂作用。广泛用作致冷剂和分散剂。无天然来源。为海水中检出的一种有机污染物。主要由大气输送进入海洋。按海-空交换的双层模型估算, 其大气→海洋全球通量为 5.4×10^9 克/年, 相当于世界年产量 (约为 5×10^4 克/年) 的1%。可用作:

水团和气团运动的示踪剂。在环境中的主要贮圈是大气圈。进入平流层的F-11,在一定波长范围的紫外线作用下发生游离基分解反应,释出的氯原子能催化大气中臭氧的分解,从而削弱臭氧层对紫外辐射的屏蔽作用,使射达地球表面的太阳紫外辐射量增加,引起环境效应。因此自七十年代中期以来,氟里昂与大气臭氧浓度的关系已引起环境科学界的广泛注意。有些国家已禁止其作为气溶胶喷射剂方面的使用。

干式燃烧法 (dry combustion method) 又称干式氧化法,简称干法。在无水或干燥状态下进行燃烧的方法。海水分析中用以氧化样品中的有机物。为测定海水中溶解有机物和颗粒有机物中元素含量的一种氧化方法。一般是先使样品脱水致干,残留物在高温燃烧系统(700—800℃)中燃烧,定量测定燃烧的产物。常用以测定海水中有有机碳的含量。此法氧化比较完全,但须在水样蒸发和处理过程中严格预防沾污,且挥发性有机物必在分析过程中丢失。

干扰电流 (interference current) 在极谱分析中,除扩散电流(见扩散电流)外,还有其他原因所引起的电流,例如残余电流(见残余电流)、迁移电流(见迁移电流)等等。这些电流与被测物质的浓度无关,它们的存在将干扰测定,故称为干扰电流。

干燥剂 (drying agent) 能除去潮湿物质(固体、液体或气体)中水分的物质。一般常用的有无水氯化钙、浓硫酸、五氧化二磷、氧化钙、氢氧化钠、硅胶和分子筛等。

工业效应 (industrial effect)

见休斯效应。

工作电极 (working electrode)

亦称指示电极。其电极电势随溶液中某种离子的浓度而改变的电极。相比之下,参比电极(见参比电极)就不随溶液的组成而改变。在海水电分析化学中常用的工作电极有pH玻璃电极、离子选择性电极、滴汞电极(见pH玻璃电极、离子选择性电极、滴汞电极)等等。

大气 (atmosphere) 围绕地球或其他行星天体的气体外壳。

大叶藻胶 (zosterin) 从大叶藻(*Zostera*)提取的一种多糖。基本上由糖醛酸(~95%)所组成,但糖醛酸的性质和结合方式不详。可制成钠、钾或铵盐等水溶性盐类。加酒精脱水沉淀;在酸性溶液中生成水不溶性的游离酸。一般性质与褐藻酸相似(见褐藻酸)。可作为食品(如糖果)的凝胶剂。

万用指示剂 (universal indicator)

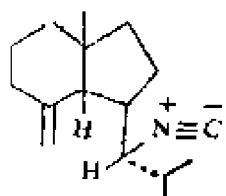
见pH指示剂

小孔腐蚀 (pitting corrosion)

简称孔蚀。亦称坑点腐蚀。是典型而重要的局部腐蚀(见腐蚀形态)形式之一。其形态比较复杂多样,一般是指在金属材料非常局部的区面上出现的坑点状腐蚀。有时蚀孔孤立存在;有时则紧凑在一起,形成粗糙表面。蚀坑大小、深度和密集程度都是评价小孔腐蚀的重要参数。暴露在海洋大气中的金属材料,可能由于分散在大气中的盐雾和污染物质而促进小孔腐蚀。但是金属材料的表面状态和内部组织的不均一性,例如表面缺陷、膜层破裂、组织偏析和夹杂等,则往往是诱发小孔腐蚀的重要因素。在海水和海泥中,一旦金属材料表

面的钝化膜(见金属钝化)或保护层遭受破坏时,就在暴露出的活化表面上形成局部阳极区,未破坏处成为阴极区,引起局部集中腐蚀破坏。小孔腐蚀一旦产生,就会因局部应力集中和自催化作用而迅速发展,并且难以阻止。最终常因穿孔而造成整体结构的损坏,所以它还是比较普遍而又危害严重的腐蚀形式。小孔腐蚀与缝隙腐蚀(见缝隙腐蚀)有类似之处。一般对小孔腐蚀比较敏感的金属材料,如普通的不锈钢、铝合金等,往往对于缝隙腐蚀也比较敏感。选用适当的耐腐蚀材料和保护性涂层,注意合理的表面设计和壁厚裕量,能够有效地减轻小孔腐蚀的破坏性。使用缓蚀剂(见缓蚀剂)时,除非它能够完全抑制腐蚀,否则反会使小孔腐蚀加剧。研究和控制小孔腐蚀也是海洋腐蚀领域中最实际、最重要的课题之一。

小轴海绵异腈-I (axisonitri- le I)

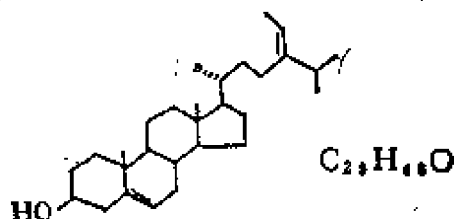


$C_{14}H_{25}N$

一种倍半萜异腈。油状液体。能抑制葡萄球菌和分枝杆菌。从小轴海绵(*Axinella Cannabine*)中分离得到。

久期平衡 (secular equilibrium) 也叫长期平衡。见放射性平衡。

马尾藻甾醇 (sargasterol)



$C_{27}H_{46}O$

一种甾醇。无色结晶。熔点132—133.5℃。易溶于乙醚、苯、氯仿和乙酸乙酯;可溶于乙醇和丙酮。 $[\alpha]_D^{25}$ -47.5°。化学结构上属于褐藻甾醇的 C_{27} 差向异构体。最初从粗马尾藻(*Sargassum ringgoldianum*)中分得。主要分布于褐藻类的马尾藻属、墨角藻属和海带属。

马尾藻素 (sarganin) 从漂浮马尾藻(*Sargassum natans*)、软骨藻(*chondria litoralis*)和波纹藻(*Cymopolia barbata*)分离的一种含S和N的酸性酚类化合物。已分出两种成分,称为马尾藻素A和P。结构未定。 $pH 4.5-5.0$ 。溶于水、乙醇和乙醚。具有很强的抗菌作用,且抗菌谱较广。

马森方程 (Masson equation)

1923年D.O.马森发现,水溶液中电解质的表现当量体积(见表观当量体积) ϕ_o 与 $N^{\frac{1}{2}}$ 有线性关系:

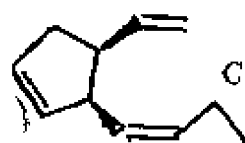
$$\phi_o = \phi_o^0 + S_o^* N^{\frac{1}{2}}$$

式中 N 为溶液的当量浓度, ϕ_o^0 为无限稀时的表现当量体积, S_o^* 为经验斜率,它与电解质的类型有关。许多海水物理化学家用马森方程检验了电解质的 ϕ_o 值,发现此方程能在广泛的温度和浓度范围内描述 ϕ_o 值。 ϕ_o^0 与离子和水的相互作用有关, S_o^* 与离子和离子相互作用有关。

马赛特原理 (Marceet's principle)

见组成恒定性

马鞭藻烯 (multifidene) 一种



$C_{11}H_{14}$

诱雄交配素(见交配素。)从地中海沿岸褐藻类的马鞭藻(*Cutleria multifida*)

的雌配子中分离得到。油状液体。

挥发性。[α]_D+28°。化学结构为反-4-乙烯基-5-(顺-1'-丁烯基)-环戊烯。

飞溅带腐蚀 (corrosion in splash zone) 金属材料在飞溅带所遭受的腐蚀。在浪花飞溅带,金属构筑物被饱和了氧气的海水所润湿,并且经常遭受风吹日晒。强烈而不断的浪花冲刷既能使这里很难造成生物污损(见生物污损腐蚀),也能够使材料表面的保护膜和复盖层遭受破损。对于常用的普通碳钢,飞溅带的腐蚀性最为严重,腐蚀速率(见腐蚀速率)为0.5—1.0毫米/年。由于这里供氧充足,不锈钢和蒙乃尔合金等材料可以保持稳定的钝化状态(见金属钝化),故耐蚀性较好,腐蚀速率一般低于0.01毫米/年。此外,含有镍、铜、磷的低合金钢在飞溅带的耐蚀性要比碳钢好得多,腐蚀速率约0.1毫米/年。为了减轻飞溅带腐蚀,通常采用喷涂铝或铝,外衬耐蚀合金层或非金属材料,以及包覆防蚀细带等保护措施。

子体 (daughter nucleus)

某种放射性核素衰变后又产生新的核,前者为母体,后者称为子体。子体若继续衰变,则有第二代子体,甚至更多代的子体,对于第二代子体而言,第一代子体又是它的母体,余可类推。所以母体与子体的含义是相对的。海洋中铀系、钍系和锕系衰变后的成员对²³⁸U、²³²Th及²³⁵U来说,均是子体核素。

子体核素 (daughter nuclide)

见子体

叉红藻胶 (furecellaran, furecellaria gum) 又称丹麦琼胶 (Danish agar)。从红藻类的叉红藻 (*Furecellaria fastigiata*) 提取的一种硫酸多糖。化学成分有D-半乳糖、D-半乳糖硫酸酯和3,6-内醚-D-半乳糖等,结构与κ-卡拉胶相似(约占56%),但硫酸含量较低(约12—16%),且分子中有支链存在(见卡拉胶)。原料海藻主要产于北欧沿海。海藻经洗涤后浸泡于稀碱中、干燥、沸水提取和过滤。滤液浓缩后喷入氯化钾溶液使叉红藻胶沉淀析出。压榨去水、冷冻和融化以进一步脱水和去除杂质,最后干燥和粉碎得产品。商品为白至淡黄色粉末,质轻易于流动,可溶于水,不溶于乙醇。以钾盐形式存在,大约含氯化钾8—15%。凝胶强度较好(介于琼胶与卡拉胶之间)。主要用于食品工业(如布丁、冰激凌和水产加工制品)和医药工业。

叉枝藻氨酸 (gonggrine)

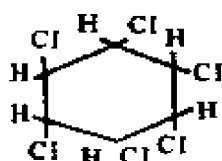
NH

||

$H_2N\overset{||}{C}NHCNH(CH_2)_2CO_2H$, $C_6H_{12}O_3N_4$ 一种藻类碱性氨基酸。熔点208—209°C。λ_{max}225nm (ε22300, 0.1N NaOH)。与水合茚三酮反应呈紫色;与sakaguchi试剂呈橙色正性反应。化学结构为4-(3-咪唑基)丁酸。从红藻类扇形叉枝藻 (*Gymnogongrus flabelliformis*) 中分离得到。其他红藻、绿藻和褐藻也有分布。

4画

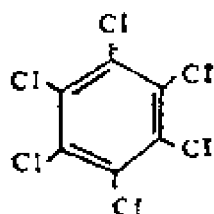
六六六 (hexachloro-cyclohexane) $C_6H_6Cl_6$ 即 1, 2, 3, 4,



5, 6-六氯环己烷。在紫外光照射下由苯与氯经加成反应生成, 故又称六氯化

苯。有九种立体异构体, 其中包括两种对映异构体。一种有机氯杀虫剂。无色晶体。不溶于水。普通生产的六六六原粉为各种异构体的混合物, 丙体 (即 γ -体) 的杀虫效力最强, 它在普通原粉中的含量为 12—16%。为海洋环境的一种有机氯污染物。在海洋生物和人体内多积累在脂肪组织中, 导致慢性中毒。通常用气相色谱法分析。

六氯苯 (hexachlorobenzene)



即六氯代苯。

俗名灭黑穗药。简称 HCB。熔点 226°C 。沸点 326°C 。比重 2.044 (23°)。不

溶于水。溶于乙醚、三氯甲烷、热苯等有机溶剂。由六六六无毒异构体在氧化铁存在下, 加热分解制得三氯代苯, 再于 250°C 和铁粉作用下, 经氯化而得。也存在于生产其他氯代烃的废弃物中。为海洋环境中检出的一种持久性污染物。一种农业杀菌剂, 可用于防治麦类黑穗病, 对种子或土壤所传染的病菌, 都具有极大的杀灭效果。进入海洋环境后能在生物体内积累, 在浮游植物、浮游动

物、虾类、鱼类和海鸟中都能检出其存在, 含量一般为微克/千克 (湿重) 级。

方波极谱 (square wave

polarography) 交流极谱的一种。在这种极谱中, 在向电解池加入直流电压的同时, 再加入一个振幅很小的交流方波电压。因此通过电解池的电流, 除直流成分外, 还有交流成分。可通过测量交变电流-直流电压曲线, 以进行定量分析。

方差 (variance)

见误差。

火焰光度法 (flame photome-

try) 一种仪器分析法。将含金属盐的溶液在高温火焰中喷雾使溶液气化, 蒸发的金属盐呈微小粒子, 进而分解呈原子态。其中有的原子呈基态, 有的呈激发态。火焰光度法是测定呈激发状态的原子发射出该元素所特有的波长的光谱进行分析的方法。其火焰温度比电弧、等离子体等光源的温度低, 只能激发低激发能的元素, 如碱金属和碱土金属。该方法可用来测定海水中钾、钙、钠、锂等元素。

β -天冬氨酸甘氨酸 (β -aspartylglycine) $C_6H_{10}O_5N_2$ 一种酸性二肽。熔点 $230-232^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{20} -9.6^{\circ}$ (水) 和 31.0°C (5NHCl)。从红藻类的仙菜 (*Ceramium rubrum*) 分离得到, 产率 0.22% (鲜重)。

天冬氨酸 (aspartic acid)

$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。即 α -氨基丁二酸。一种酸性氨基酸。L-天冬氨酸为无色叶片状或棒状晶体。熔点 $270-271^\circ\text{C}$ (在封闭管中快速加热)。比重 $1.6613 (13/13^\circ)$ 。易溶于水, 微溶于酸和碱溶液, 不溶于乙醇。对石蕊试纸呈酸性。等电点 2.77 。 $[\alpha]_D^{20} + 25.7^\circ\text{C}$ ($3N$ 盐酸), -2.43°C ($3N$ 氢氧化钠)。存在于多种蛋白质中, 在动植物体内也有游离存在。为未成熟的甘蔗和甜菜糖蜜中的成分。在海洋浮游生物的氨基酸中含量较高, 为表层水和孔隙水溶解游离氨基酸中的一种优势酸; 也存在于海水的颗粒物和沉积物中。

天然水 (natural water) 地球表面上自然存在的水的总称。包括海水、海底沉积物中的孔隙水以及冰川、河流湖泊和大气中的水 (参见水圈)。

《天然水体系中的平衡概念》

(equilibrium concepts in natural water system)

美国化学会于1966年3月23—24日在美国匹兹堡召开了第151次会议, 在此期间美国化学会水、空气及废水分会主办了一次专题讨论会, 此专题讨论会的主席是W.斯图姆。本书就是这次专题讨论会的论文集, 于1966年出版, 本书列为美国化学进展丛书第67辑。

天然水是一个复杂的体系, 它的化学要用很多变量来描述。为了克服这个缺点, 可以用简化的、易处理的模型来帮助我们了解和预见实际体系的性质。热力学平衡似乎是描述多变量体系最方便的概念。显然, 平衡状态是抽象化了的, 天然水是一个敞开的动力体系, 质量和能量的输入和输出是可变的, 其中真正的平衡并未达到。

本书中的16篇论文代表了当时水化学家、分析化学家、地质学家、海洋学家、湖泊学家和卫生专家为更好地了解我们的环境而共同作出的成果。

天然水络合容量 (complexing capacity of natural water) 金属缓冲容量的一种量度。每升样品所能络合加入金属离子 (通常是 Cu^{2+}) 的摩尔数。水域中络合容量的时间变化可能影响到浮游植物的种演替。

许多天然水都能掩蔽存在其中的部分金属离子, 使之不能被普通的化学方法或生物学方法测出。这种掩蔽效应可能包括多种机制, 但许多证据表明主要是有机化合物对金属离子的络合作用。

络合容量可用化学方法和生物鉴定法测出。其根据都是连续添加起反应的金属离子 (Cu^{2+}), 以对络合配位体作测定。差示脉冲阳极溶出伏安法和离子选择电极电位滴定法为最常用的化学方法。

不同水体的络合容量差别很大。富含有机物质的内陆水比海水有较高的金属缓冲容量。

天然放射性 (natural radioactivity)

见同位素。

天然放射性本底 (natural radioactive background) 由天然辐射源 (包括来自地球外的宇宙射线、空气、土壤和水 (淡水、海水等) 以及各种生物 (淡水生物和海洋生物) 中存在的各种放射性核素, 例如, ^{40}K 、 ^{14}C 、 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{235}U 及其衰变产物等所产生的总的辐射水平, 称为天然放射性本底。由于地区和海域的不同, 天然放射性本底往往也有所不同, 这主要是因为地质条件的改变和海拔高度的变化所造成的。现在所谓的海洋放

射性本底调查,已失去其原来的意义。

天然放射性同位素 (natural radioisotope)

见同位素。

元素 (element) 具有相同核电荷数的原子的总称。

元素常被分为金属和非金属。前者的原子在溶液中形成正离子,后者的原子在溶液中形成负离子(参看离子)。全部元素中约有75%为金属,其余为非金属。室温下大部分是固体,而汞、镓、铯和溴是液体,其余为气体。

见于自然界的元素大都与其他元素化合呈化合物形式存在。少数几种元素如氧、氮、氢、氦、氩、氖、氙、硫、金、银和铜等则以游离状态或非结合状态存在。地球上最丰富的元素是氧,其次是硅。宇宙中氢是最丰富的元素,氦占第二位。

很可能所有的元素都存在于世界大洋中,虽然有一些尚未被检出。海水中至少已检出84种元素,其中有一些元素的浓度变化很大。在这方面,海水主要组分的相对比例几乎保持不变,而痕量元素都可能随地理位置和水深而变化。

由于多数化学元素都已在海水中检出,所以化学海洋学家和地质海洋学家特别提出了有关元素的来源、作用、存在形式或分子结构以及元素间相互作用的大量问题。

元素周期表 (periodic table of elements) 根据元素周期律,将现在已知的元素组成有周期性的体系,这体系称为元素周期系。按原子序数具体排成的表,称为元素周期表。

元素周期律 (periodic law of elements) 1869年前后俄国化学家门捷列夫等发现的重要自然定律,它指出元素的性质随着元素原子量的增加而

呈周期性的变化。在知道了原子结构之后,元素周期律更准确的说法是:元素的性质随着元素原子序数(即原子核外电子数或核电荷数)的增加而呈周期性的变化,这是元素的原子结构随着元素原子序数的增加而呈周期性变化的结果。把所有的元素按原子序数增加的次序排列成表,称为元素周期表。元素周期律对于化学的发展起着重大的推动作用,门捷列夫等曾根据周期律,预言了一些当时尚未发现的元素(如镓、锗等)的存在和性质;周期律还指导了对元素及其化合物性质的系统研究,成为现代有关物质结构理论发展的基础。元素周期律揭露了自然界物质的内在联系,反映了物质世界的统一性和规律性,是唯物辩证法从量变到质变规律的一个有力例证,具有重大的哲学意义。随着放射现象、同位素的发现以及人工合成元素的进展,元素周期律正在不断地丰富和发展。

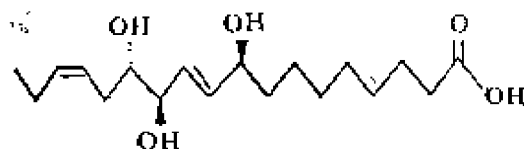
无水石膏 (anhydrite)

见石膏

无限稀活度标度 (infinite dilution activity scale)

见活度标度

巨大鞘丝藻酸 (malyngic acid)



一种藻类脂肪酸。腊状固体。熔点: 48.5—51.5°C。化学结构为 9(S), 12(R), 13(S)-三羟基十八-10(E), 15(Z)-二烯酸。从蓝藻类的巨大鞘丝藻 (*Lyngbya majuscula*) 分离得

到。

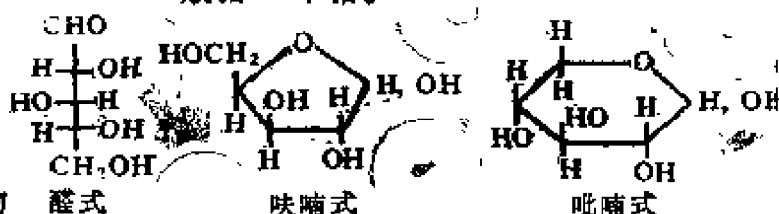
木质素 (lignin) 又称木质或木素。存在于植物纤维中的一种复杂的芳香族高分子化合物。在植物组织中具有增强细胞壁和粘合纤维的作用, 黄褐色无定形粉末。难溶于水。其组成和性质都比较复杂, 并有极强的活性。与其他普通的生物聚合物比较, 它不能被动物所消化, 能抵抗微生物的降解作用 (特别是在缺氧环境下)。其参与陆地腐殖化合物的形成。木质素主要存在于陆地脉管植物中, 是陆地多年生植物的主要成分之一。而海洋植物主要是藻类, 基本成分是碳水化合物、蛋白质和类脂物等, 一般不含木质素。因此在海洋化学和有机地球化学研究中, 木质素是一种有用的有机标示物, 它的存在说明被研究物具有陆地来源。在受陆地径流影响的海洋沉积中, 通常能观测到木质素浓度随离岸距离的增加而迅速减少。此外, 纸浆和造纸工业也将含木质素化合物的废弃物排入海洋环境中。

木质素磺酸 (lignin sulfonate)
又称磺化木质素。一种具多元酚性质的复杂高分子量化合物。造纸工业中的一种副产物, 由制浆原料中的木质素生成。随工业废水进入近海, 并能被搬运至离岸较远的海域。在海水中的含量和分布, 标志着纸浆和造纸工业对海洋环境影响的强度和范围, 化学和生物学性质均较稳定, 可用于跟踪水团及其混合过程。

木质素磺酸和腐植质具有类似的荧光特性, 因此两者在海水中的含量, 可采用荧光法同时测出。木质素磺酸的荧光强度为腐植质的三倍左右, 因此在腐

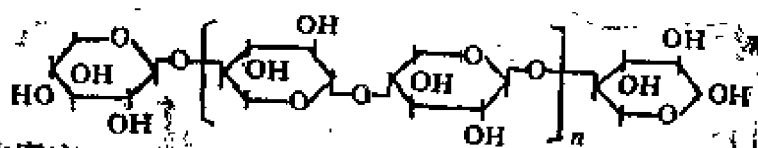
植质本底浓度较低时能测定海水中较高浓度的木质素磺酸。其他尚有比色法、差示脉冲极谱法等。

木糖 (xylose) CH_2O_5 , 一般指D-木糖。



由木材、藻类、稻草、玉米芯等水解而得的一种戊醛糖。无色针状晶体。熔点 144°C 。比重 $1.525 (20/4^\circ)$ 。溶于水 and 热乙醇。有右旋光性和变旋现象。 $[\alpha]_D^{20} + 92^\circ$ (开始) $\rightarrow +19^\circ$ (最后) (水)。存在海洋浮游生物、海水、颗粒物和海洋沉积物中。在海洋浮游生物中的平均含量高于岩藻糖、鼠李糖和阿拉伯糖。

木糖胶 (xylan)



又称木聚糖。一种戊聚糖, 由吡喃木糖以 β -1,4糖苷键连接而成。结构与纤维素相似, 但分子量在30000以下。有时尚含L-阿拉伯糖和D-葡萄糖醛酸。几乎所有陆地植物都有分布。某些海洋褐藻如掌状红皮藻 (*Rhodomenia palmata*) 细胞壁中有其存在。一般为白色无定形固体。几乎不溶于冷水; 溶于碱性或氨性氧化铜(I)。 $[\alpha]_D$ 在 -71.2° — -109.5° 之间, 因原料而异。

支持电解质 (supporting electrolyte)

见迁移电流

太阳能蒸发法生产食盐 (com-

mon salt from sea water by solar evaporation)

海水受热蒸发, 各种盐类渐次结晶

析出。1849年意大利化学家M.T. 犹西克力奥用地中海海水进行蒸发实验, 得出盐类析出的规律(见表)。直到今天, 它仍

海水浓缩时盐类析出顺序表

波美比 重21°C	卤水量 (升)	随浓缩析出的盐类量(克)								
		Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	NaBr	KCl	合计
3.50	1.0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7.10	0.5330	0.0030	0.0642	—	—	—	—	—	—	0.0672
11.50	0.3160	—	微量	—	—	—	—	—	—	微量
14.00	0.2450	—	微量	—	—	—	—	—	—	微量
16.75	0.1900	—	0.530	0.5600	—	—	—	—	—	0.6130
20.60	0.1445	—	—	0.5620	—	—	—	—	—	0.5620
22.00	0.1310	—	—	0.1840	—	—	—	—	—	0.1840
25.00	0.1120	—	—	0.1600	—	—	—	—	—	0.1600
26.25	0.0950	—	—	0.0508	3.2614	0.0040	0.0078	—	—	3.3240
27.00	0.0640	—	—	0.1476	9.6500	0.0130	0.0356	—	—	9.8462
28.50	0.0390	—	—	0.0700	7.8960	0.0262	0.0434	0.0728	—	8.1084
30.20	0.0302	—	—	0.0144	2.6240	0.0174	0.0150	0.0358	—	2.7066
32.40	0.0230	—	—	—	2.2720	0.0254	0.0240	0.0518	—	2.3732
35.00	0.0162	—	—	—	1.4040	0.5382	0.0274	0.0620	—	2.0316
每升海 水所含 盐类量	析出量	0.0030	0.1172	1.7488	27.1074	0.6242	0.1532	0.2224	—	29.9762
	残留卤 水中的未 析出量	—	—	—	2.5885	1.8545	3.1640	0.3300	0.5339	8.4709
	合计	0.0030	0.1172	1.7488	29.6959	2.4787	3.3172	0.5524	0.5339	38.4471

是导海盐生产的基本数据。1950年日本石桥雅义等作了类似的实验, 结果类似。根据犹氏试验, 盐类析出规律如下: (1) 氧化铁(Fe₂O₃)析出最早, 在7.1°Be以前已全部析出完毕。(2) 碳酸钙(CaCO₃)亦由低比重开始析出, 到7.1°Be析出过半, 至16.7°Be全部析出。(3) 硫酸钙(CaSO₄)超过14°Be才开始析出, 到22°Be析出80%以上。

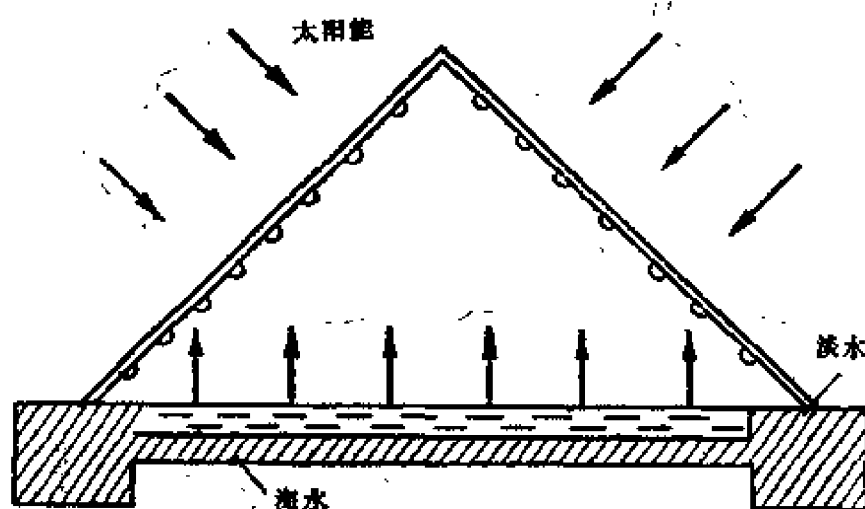
以后继续析出, 但迟缓、量微、到30.2°Be时全部析出。(4) 氯化钠(NaCl)在26°Be左右时开始析出, 到28.5°Be约析出70%, 以后继续而较缓慢地析出, 到30.2°Be时析出全量的78.9%, 浓缩到35°Be时析出91.3%, 这时母液中尚存8.7%。(5) 硫酸镁(MgSO₄)在氯化钠析出时, 卤水中硫酸镁尚未饱和, 故不能成晶体析出, 而由母液中带

出微量。到 $30.2^{\circ}\text{Be}'$ 累积被带出的总量只占全量的2.44%。当超过 $32.4^{\circ}\text{Be}'$ 时则开始成晶体析出。到 $35^{\circ}\text{Be}'$ 被带出与成结晶析出共占全量的25.18%，这时母液中尚溶存74.82% (6)氯化镁 MgCl_2 ，氯化钠析出时，氯化镁同样也被母液带出微量，到 $35^{\circ}\text{Be}'$ 累积被带出量只占全量的4.62%。

实际生产时，海水在蒸发池中，蒸发接近 $26^{\circ}\text{Be}'$ 即 NaCl 快要结晶析出时就把海水转移到结晶池， NaCl 结晶析出，而浓缩的实际限度是 $29^{\circ}\text{Be}'$ ，如超过此值太多就会混入较多的杂质。

太阳能蒸馏法 (solar distillation)，一种海水淡化方法。基本原理如图所示。太阳光通过透明的玻璃板或塑料膜顶棚照射海水，海水受热产生的水蒸汽上升至顶棚的冷表面时冷凝成淡水，顺内表面下流到接水槽中收集。为增加海水对太阳辐射热的吸收效率，盛海水的底盘一般涂成黑色，或于海水中漂浮黑色塑料网。海水的蒸发速率与海水与顶棚之间的温度差有关，后者又与空气的循环速率及两表面之间的绝对湿度差有关。

太阳辐射是一种低廉的能源，虽然大面积上的太阳能数量很大，但强度低，有间歇性。因此单位面积的产水量低，在最强太阳光下，每平方米面积每天至多产4—6千克淡水。而且受地区和气候条件影响。但该法无需外加热源，设备简单，易于操作。比较适于气温高，日照时间长的偏远地区或孤立岛



屿。目前最大的装置为1967年建于希腊帕特诺斯岛的一种玻璃顶棚槽式蒸发器，容量23吨/天。近来研究把该法与真空蒸馏法组合，可以提高热效率。

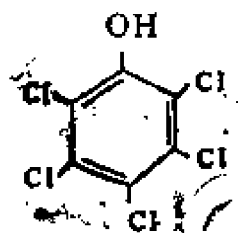
尤考维奇公式 (Ilkovic equation)

见扩散电流

尤考维奇常数 (Ilkovic constant)

见扩散电流

五氯苯酚 (pentachlorophenol)

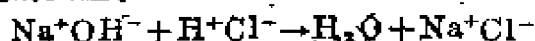


简称五氯酚或PCP。一种污染海洋环境的有机氯化物。无色晶体。比重1.978(22/4°)。

熔点 190°C 。沸点 310°C (分解)。几乎不溶于水，易溶于乙醇、丙酮、乙醚、苯等有机溶剂和稀碱溶液。与氢氧化钠作用生成无色晶状的五氯酚钠。主要用作水稻除草剂，纺织品、皮革、木材和纸张的防腐剂和防霉剂。对于真菌、白蚁、钉螺等有歼除功效。能

防止藻类和粘菌生长。其钠盐可用作落叶树休眠期喷射剂,以防止褐腐病。残留物主要通过河川径流和大气输送进入近岸环境。

不可逆反应 (irreversible reaction) 在指定条件下,几乎只能向一定方向进行的化学反应。如等当量的盐酸和氢氧化钠作用时,形成水和食盐的反应占绝对的优势,因此是一种不可逆的反应:



不可逆过程 (irreversible process)

见可逆过程

不可逆波 (irreversible wave)

见可逆波。

不对称电位 (asymmetry potential)

1906年M.克里默首先发现,在pH玻璃电极的玻璃膜两侧放入相同电解质溶液时,通常在插入这两个溶液中的相同电极之间有小的电位差出现,这就是不对称电位。

任何能改变玻璃膜表面组成和离子交换性质的因素都能影响不对称电位。1950 L.克雷茨指出产生不对称电位最重要的原因是:(1)吸水量有所改变,制造玻璃泡时,由于燃烧而失去一些碱金属成分。(2)膨胀了的表面层失水。(3)由于机械或化学作用,膨胀了的表面层遭到破坏。(4)由于外来离子、蛋白质、表面活性物质等的吸附,氢离子交换能力受到影响。

玻璃电极的不对称电位,随时间而发生缓慢变化。就短时间的一系列测定结果来说,对特定的仪器而言,可以认为是不变的。

不皂化物 (unsaponifiables)

总类脂物中不能与氢氧化钾或氢氧化钠

起皂化反应的物质。主要包括高级脂肪醇、甾族化合物、碳氢化合物等。能溶于乙醚等有机溶剂。

海洋类脂物中能起皂化反应的成分是酯类,它的存在有碍总类脂物中某些组分(例如芳香烃)的分离,因此需通过皂化反应移去。一般的步骤是先用有机溶剂(例如氯仿)自海洋样品(海水、海洋生物、沉积物、海洋表面微层等)中萃取总类脂物,用碱对萃取物作水解处理,皂化释出的水溶性组分(如甘油、磷酸等)在水相中分出。余者可用色谱法作进一步的分离和分析。皂化完全与否可用红外光谱法鉴定,皂化后剩余物质的红外光谱中无酯基的特征吸收峰时即证实皂化完全。

不规则网络模型 (random network model) J.D.伯纳尔1964年提出的一种液态水结构的模型,认为水分子与冰的分子同样都与四个其他水分子结合着,但不构成规则平整的格子水分子之间由氢键连结,价角是 108° ,该角度相当于正五角形的内角,故水分子可能构成五元环。也可能构成其他的多元环

此模型属于连续体模型,即没有假定液态水中有两种形态的水存在。

不饱和烃 (unsaturated hydrocarbon) 分子中碳原子间有双键或三键存在的链烃或环烃。有双键的为烯烃,有三键的为炔烃。海洋生物能生产多种不饱和烃,典型的如角鲨烯、廿一碳六烯、十七碳烯等。在浮游植物、浮游动物、底栖藻、海洋细菌中都有存在;角鲨烯则大量富集于鲑鱼的肝中。石油中一般不含不饱和烃。因此在鉴别海洋样品中烃的来源时是一类有价值的天然烃标示物。

瓦尔登法则 (Walden's rule)

P.瓦尔登1906年发现在无限稀时电

解质溶液的当量电导 λ_0 与溶剂粘度 η_0 的乘积近似地恒定, 而且与温度和溶剂的本性无关。

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{常数}$$

由于电解质的当量电导 λ_0 为电解质各离子电导的总和, 因而对于一定离子在任何溶剂中的 $\lambda_0 \eta_0$ 也应该近似地为一常数。

醋酸根离子的电导和粘度的乘积

温度	0	18	25	59	75	100	128	156
$\lambda_0 \eta_0$	0.366	0.368	0.368	0.369	0.368	0.368	0.369	0.369

碘化四乙基铵在各种溶液中的电导和粘度的乘积

溶剂	CH ₃ OH	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CN	C ₂ H ₄ Cl ₂	CH ₃ NO ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ OH
$\lambda_0 \eta_0$	0.63	0.66	0.64	0.60	0.69	0.67	0.63

根据此法则, 知道了溶剂的粘度(泊为单位)就能大致计算出无限稀时溶液中的离子电导。

互溶 (mutual dissolution)

一般指两种液体能以任何比例互相溶解的现象, 如水与酒精。有时两种液体只能部分互溶, 如将差不多等量的水与甲酚放在一起, 就分为两层, 一层系略有水溶入的甲酚, 另一层系略有甲酚溶入的水。也有基本上不相互溶者, 如水与汽油。两种液体的部分互溶程度, 恒随温度变易, 部分互溶变为互溶的温度叫会溶温度。

比电导 (specific conductance)

见海水电导

比色法 (colorimetry) 是利用被测组分在一定条件下与试剂作用产生有色化合物, 然后测量有色溶液颜色的深浅并与标准溶液相比较, 从而测定组分含量的一种分析方法。

比色分析的基本原理是根据朗伯-

比尔定律: 当一束单色光 (I_0) 通过有色溶液时, 由于溶液中溶质的原子或分子吸收了一部分光能, 透过的光的强度 (I) 就要降低。溶液对光的吸收 (吸光度 A) 与有色溶液的厚度 (l) 和溶液的浓度 (C) 的乘积成比例

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KCl$$

K 为常数, 它与入射光的波长、物质的性质、溶液的温度等因素有关。如 C 以摩尔为单位, l 以厘米为单位, K 称为摩尔吸光系数。它表示物质的浓度为1摩尔/升, 液层厚度为1厘米时溶液的吸光度。

比色法仅限于在可见光波长范围 (400毫微米到700毫微米) 进行测定。从前海水pH的测定、目前海水中营养盐的测定, 多用比色法。

比表面 (specific surface) 单位质量物质的总表面积。评价吸附剂、催化剂以及各种多孔物质性能的重要参数之一。例如海水提铀用水合氧化钛作吸附剂, 其比表面越大吸附铀量就越多。常

用的测定比表面的方法有容量吸附法,重量吸附法,流动吸附法等。

比容 (specific volume) 密度 (见密度) 的倒数叫比容。盐度为 S , 温度为 t , 压力为 P 时的比容, 即现场比容用 $\alpha_{S,t,P}$ 表示。海水的比容一般小于 1, 大于 0.9 所以常用

$$V_{S,t,P} = (\alpha_{S,t,P} - 0.9) \times 10^3$$

$V_{S,t,P}$ 为条件比容。

现场比容与海面比容 $\alpha_{S,T,0}$ 的关系

$$\text{是: } \alpha_{S,T,P} = \alpha_{S,T,0} (1 - \mu p)$$

其中:

$$\begin{aligned} 10^3 \mu = & \frac{4886}{1 + 1.83 \times 10^{-5} p} \\ & - (227 + 28.33T - 0.55T^2 \\ & + 0.004T^3) + 10^{-4} p \\ & \times (105.5 + 9.50T - 0.158T^2) \\ & - 1.5 \times 10^{-6} T p^2 - 10^{-4} \\ & \times (60 - 28) [(147.3 - 2.72T \\ & + 0.04T^2) - 10^{-4} P (32.4 \\ & - 0.87T + 0.02T^2)] \\ & + 10^{-2} (60 - 28)^2 [4.5 \\ & - 0.1T - 10^{-4} p \\ & \times (1.8 - 0.06T)] \end{aligned}$$

这里 μ 为压缩系数。 P 的单位是分巴。上式也叫现场海水状态方程式, 是 V.W. 埃克曼 1908 年提出的。

条件比容的计算公式:

$$\begin{aligned} V_{S,t,P} = & V_{S,t,1} - (1 - 10^{-3} S) \\ & \times C \log \frac{B+P}{B+1} \end{aligned}$$

式中 $V_{S,t,1}$ 为 1 大气压下海水的比容。

$$\begin{aligned} B = & (2670.8 + 6.89656S) \\ & + (19.39 - 0.0703178S) T \\ & - 0.223T^2 \end{aligned}$$

$$C = 0.315V_{T,1}$$

$V_{T,1}$ 为 1 大气压下纯水的比容。

这就是泰特吉布森海水状态方程式, 此式适用范围为 $0 \leq T \leq 20^\circ\text{C}$, $1 \leq P \leq 1000$ 巴, 盐度在 30—40 的范围内。

比热 (specific Heat) 使 1 克海水温度升高 1°C 所需要的热量称为海水的比热。R.A. 考克斯和 N.D. 史密斯 1959 年测定了 1 大气压下海水的比热。1967 年 L.A. 布朗利等又发表了 1 大气压而盐度和温度范围较大的海水比热的数值 (见表)。这两套数是一致的, 可用下面的经验方程式来描述:

1 大气压下海水的比热 (卡/克 $^\circ\text{C}$)

温度 ($^\circ\text{C}$)	S				
	0	10	20	30	40
0	1.005	0.989	0.974	0.959	0.946
10	1.002	0.987	0.973	0.960	0.947
20	1.000	0.986	0.973	0.961	0.949
30	0.999	0.986	0.974	0.962	0.950
40	0.998	0.986	0.974	0.963	0.951

$$c_p = 1.0049 - 0.0016210S \\ + 3.5261 \times 10^{-6} S^2 \\ - [(3.2506 - 0.14795S \\ + 7.7765 \times 10^{-4} S^2) \times 10^{-4} T] \\ + [3.8013 - 0.12084S + 6.121 \\ \times 10^{-4} S^2) \times 10^{-6} T^2]$$

式中 T 的单位为摄氏度。

比移值 (Rf value) 又称 Rf 值。色谱法中表示组分移动位置的一种方法。用于被分析组分的定性鉴定。定义为:

$$Rf = \frac{\text{组分移动的距离}}{\text{溶剂前沿移动的距离}} \\ = \frac{\text{原点至组分点中心的距离}}{\text{原点至溶剂前沿的距离}}$$

样品点的 Rf 值与对照物质的 Rf 值之比称为相对比移值或相对 Rf 值。即:

$$\text{相对比移值} = \frac{\text{样品的 } Rf \text{ 值}}{\text{对照物的 } Rf \text{ 值}} \\ = \frac{\text{原点至样品点的距离}}{\text{原点至对照物点的距离}}$$

Rf 值乘以 100 称为 hRf 值。即:

$$hRf = Rf \times 100$$

比碱度 (specific alkalinity)

海水的碱度 A 与氯度 Cl 的比值叫比碱度, 也叫碱氯比值:

$$\text{碱氯比值} = \frac{A(\text{毫克当量/升})}{Cl(\text{克/千克})}$$

这个量的不足处单位是“混合”的。大洋水比碱度的变化范围为 0.119—0.130, 大部分为 0.126。

在近海特别是河口区, 由于受河水的影响碱氯比值一般高于大洋水。例如黄河水中 HCO_3^- 的浓度为 3 毫克当量/升, 比海水高, 因而使受黄河水影响的烟台外海区的比碱度增大, 平均为 0.132, 其比碱度随氯度降低而升高。因此根据碱氯比值的变化可以了解淡水与海水混合的情况。

《日本海水学会誌》(\langle Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan \rangle) 日本出版, 1946 年创刊。原称《盐技术研究》。1950—1965 年(第 4—18 卷)期间改称《日本盐学会誌》, 1965 年 8 月(第 19 卷第 1 期)起改为现名, 不定期出版。内容分为一般论文札记、资料与会告等, 主要研究海水资源的开发利用, 包括应用机械与物理化学方法制盐、精制盐水提取付产品以及海水淡化等方面的科学技术问题在内。论文与札记均附英文摘要。

中子 (neutron) 中子是一种不带电荷的粒子。它和质子组成原子核, 并和质子一起被称为核子。在一般情况下, 中子占原子核内核子数的一半左右。单独存在的中子是不稳定的, 它会自动衰变为一个质子、一个电子和一个中微子, 衰变半衰期为 11.7 分钟。

由于中子不带电, 比较容易与原子核作用, 引起各种核反应。海洋中某些天然放射性核素(如 ^{14}C 等)就是由宇宙射线中的慢中子与 ^{14}N 起核反应而生成的。中子活化分析就是利用上述性质发展起来的。

中子活化分析 (neutron activation analysis) 就是把样品放在反应堆、加速器或其他中子源所提供的中子束中照射, 活化产生放射性同位素, 根据放射性同位素的半衰期和它产生的 γ 射线能量及放射性活度(强度), 鉴定出欲测元素及含量的一种方法。有时, 照射之后要经过放射化学分离, 分出欲测的放射性同位素, 再进行测量; 有时也可利用高分辨率的 γ 谱仪直接测量。

中子活化分析的特点如下: (1) 灵敏度高。热中子活化分析对 80 多种元素的分析灵敏度达到 10^{-6} — 10^{-11} 克, 少

数元素可达到 10^{-13} — 10^{-14} 。因此,该法特别适合于海洋环境中微量元素的分析。用该法已测定过海洋中40余种微量元素。(2)分析速度快;精度高。

(3)多元素同时分析。这对海洋环境中的微量元素分析也是极为有利的。

(4)非破坏性分析。(5)不易沾污和不受试剂空白的影响。在超微量分析中这一点是很重要的。(6)可以对化学性质非常相近的元素进行分析。如稀土元素等。

由上述可看出,中子活化分析是一种很有实用价值的方法。但其缺点是,设备比较复杂,技术要求和难度较高。

该法尽管有上述的不足之处,但在许多部门和学科领域中仍得到了应用,在海洋学研究中,由于海洋环境是一个极为复杂的体系,该法在海洋学中的应用,近年来,也得到了一定的发展。

中子源 (neutron source) 由于中子的平均寿命很短(半衰期为11.7分),自然界几乎不存在自由中子。中子只是在原子核中才是稳定的,人们只要以某种方式使中子从核内释放出来,就可获得单个的自由中子。这种能够产生自由中子的装置就叫做中子源。

目前大体上可把常用的中子源分成三类:放射性核素中子源、加速器中子源和反应堆中子源。

海洋环境中痕量元素的测定,由于它们的含量很低,需要用中子通量较高的中子源。目前,大多用反应堆中子源。

中华人民共和国海洋环境保护法 (Marine environmental Law of the People's Republic of china) 我国第一部综合性的海洋环境法规。于1982年8月23日在全国人民代表大会常务委员会第二十四次会议上通过,于1983年3月1日生效。

海洋环境保护法,是根据我国海洋

事业发展的需要,在城乡建设环境保护部统一组织下,由国家海洋局会同全国有关部门组织起草小组,在广泛收集资料、调查研究的基础上,经过反复讨论、审查和修改制订出来的。

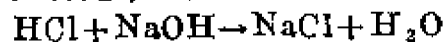
该法的宗旨是为了保护海洋环境及其资源,防止污染和损害,保护生态平衡,保障人体健康,促进海洋事业的发展。

该法主要对防止海洋污染损害从法律上作了规定。一是防止海岸工程对海洋环境的损害,主要指在海岸建造港口、油码头和兴建入海口水利工程等。二是防止海洋石油勘探开发对海洋环境的污染,主要指爆破勘探、钻井、试油、输油等。三是防止陆源污染物对海洋环境的污染,主要指向海洋排放污染物,在海岸滩涂设置废弃物堆放处理场等。四是防止船舶对海洋环境的污染,主要指各类船舶排放污染物对海洋环境的污染。五是防止倾倒废弃物对海洋环境的污染。为了保证这些规定的实施,本法还明确了主管机构。对于违反本法的法律责任,包括民事赔偿责任、行政处罚和刑事责任,也都作了明确规定。

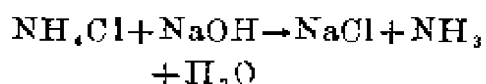
本法还规定:进入中华人民共和国管辖海域的外国船舶、平台、飞机和开发公司,必须严格遵守本法的规定。这既是维护我国的海洋权益,也是为了保护世界海洋环境。

海洋环境保护法,对于开发海洋,保护海洋,全面发展我国的海洋事业具有重大意义。

中和作用 (neutralization) 简称“中和”。通常指氢离子(H^+)和氢氧根离子(OH^-)结合成水的化学作用,产物是水和盐类。例如:



也指广义的酸和碱混合时所发生的化学反应。例如:



中和法 (neutralization method) 亦称酸碱滴定法。化学分析中应用中和反应进行滴定的容量分析方法。借已知浓度的酸(或碱)溶液的用量,来计算被测溶液中碱(或酸)或能与酸碱起作用的物质的含量。

贝壳素 (conchyolin, conchiolin) 一种硬蛋白。耐酸;溶于浓氢氧化钠溶液。存在于软体动物贝壳的角质层中。

内能 (internal energy) 物质体系由其状态所决定的能量,包括分子运动的动能和分子与分子相互作用的位能以及分子中原子、电子运动能量之总和。当体系与环境发生能量交换,从一种状态转变到另一种状态时,不管它的转变过程如何,内能总是改变一定的数值。

水 (water) 无色、无臭、无味的化合物,纯水在0℃结冰,在100℃沸腾,地球的71%左右为水所覆盖,其体积约为13.6亿立方公里。但可作饮用的淡水却不到其1%。这部分淡水的分布极其不均匀,北美、非洲和亚洲的大型湖泊中含有全世界淡水的75%以上。

水文表 (hydrographic tables) 见克努森表

水云烯 (ectocarpene) $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$,



油状液体,挥发性,有特殊的味道。 $[\alpha]_D^{25} + 72^\circ$ 。化学结构为 6-(顺-丁烯基-1')环庚二烯-1,4。

一种诱雄交配素(见交配素)。从褐藻类的长

囊水云(*Ectocarpus siliculosus*)的雌配子中分离得到。

水化学 (hydrochemistry) 研究天然水(河水、湖水、和地下水等)的化学成分及其在时间和空间上变化的学科。它的基本任务是:(1)研究和改进水质分析的方法;(2)研究水的化学成分的形成过程以及与自然环境的联系;(3)水化学分类及水质评价;(4)研究水质预报等。

海水化学是水化学的一个分支。

水合物法 (gas hydrate process)

一种海水淡化方法。某些低级脂肪烃类气体,如甲烷、乙烷和丙烷,以及某些氟里昂如R-11, R-12和R-21等,一般难溶或不溶于水,与水混合时,能生成气体水合物结晶,简称水合物。因此这类气体分子总称为水合剂。水合物是一种由水合剂与水形成的包合物结晶,水分子聚结形成三维骨架结构,而水合剂分子则充填在其内部空洞之中。水合物结晶具有确定的晶体结构和组成。如以M代表水合剂分子,则水合物结晶可分为两种类型:I型,

立方晶系,组成为 $\text{M} \cdot 5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{M} \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, 后者又称为II型; II

型,立方晶系,组成为 $\text{M} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。某些水合剂生成水合物的临界条件列于下页表中。

水合物法用于海水淡化时,首先于海水中加入水合剂,在保持生成水合物的温度和压力条件下,即可从海水中析出不含盐,而含有水分的水合物结晶,经分离和洗涤后提高温度,使结晶融化,即可分离得到淡水。水合剂重复循环使用。常用的水合剂有丙烷、R-12和R-21等。丙烷价格低廉,但结晶生

水合剂	临界分解点		水合剂	临界分解点	
	温度(°C)	压力(mmHg)		温度(°C)	压力(mmHg)
甲烷 CH_4	—	$>10^4$	R-31 CH_2ClF	17.8	2145
乙烷 C_2H_6	14.5	$>10^4$	R-11 CCl_3F	6.5	410
丙烷 C_3H_8	5.7	4140	R-12 CCl_2F_2	11.0	3340
R-22 CHClF_2	16.3	6200	R-21 CHCl_2F	8.7	759

成速度慢,晶粒小(20—40微米),分离困难,淡水纯度较差(1000 ppm以上)。R-21的结晶生成性能较好,但价格贵,水溶度较大。

水合物法与冷冻法相似,耗能量较低,不结垢,腐蚀较轻,操作温度在0.7—13.4°C之间,高于海水冰点,并且可以通过选择水合剂来控制合适的操作温度。但由于某些技术问题,如结晶粒子小,并易形成压缩性结块、致使结晶的分离洗涤困难,淡化水质较差,因此经济效果不如直接冷冻法。目前仍处于小型试验阶段。

水合氧化钛 (hydrous oxide of titanium) 亦称氢氧化钛或钛酸。水溶液中的四价阳离子 Ti^{4+} 经水解-聚合-阴离子交换而生成的无机高聚物。其中Ti原子通过氧桥而连接起来、Ti原子上还有羟基和配位的水分子,具有很好的交换、吸附性质,是世界海水提铀研究中的一种重要的吸附剂。它吸附铀的容量大,在海水中的溶解度小,因此曾经引起许多国家的注意。但发现它也有一些缺点,例如用水合氧化钛提铀,要求水温高,吸附的速度也慢,而且其机械强度不大,容易流失等。故最近几年在海水提铀研究中有被聚丙烯脒胺脒螯合树脂取代的趋势,后者的吸附容量更大。

水合离子 (hydrated ion)

见离子的水合。

水合数 (hydration number)

见离子的水合。

水色 (Color of sea water 因位置而有很大变化。湾流水为深靛蓝色。日本岸外有一类似的海流叫做黑潮,因为它的水色很暗,特别是在营养盐丰富的淡褐色的亲潮与黑潮交叉的地方。但在其他的区域,黑潮水基本上是靛兰色的。许多近岸水呈绿色,在某些海区,褐色或红褐色的水是典型的。在岸外,海水一般是蓝色的,特别是热带和亚热带海区。这是由于海水中悬浮的微小颗粒或水分子本身使阳光发生散射的结果,由于蓝光的波长短,它的散射作用比长波更为有效。大洋与天空呈现蓝色的原因相同。海岸附近看上去常常是绿色的,这是蓝色的散射光与稳定的可溶性黄色素混合的结果,后者与浮游植物有关。褐色和红褐色的水,其颜色来源于海洋中某种大量存在的浮游植物、小型植物。

水杨酸-次氯酸盐法 (salicylate-hypochlorite method) 一种测定海水中微量氨的方法。氨对海洋动物具有毒性,因此在海水养殖过程中,精确测定低浓度的含氮量特别重要。测量海水中低浓度的氨时,广泛应用索洛扎诺的苯酚-次氯酸盐法(见吡啶酚蓝法)。

但用该法时产生一种有毒的物质,即邻-氯苯酚。1980年C.F.鲍尔等不用苯酚,而改用水杨酸。故称为水杨酸-次氯酸盐法。采用此法时,不产生有毒物质,而且它的灵敏度与苯酚-次氯酸盐法相同。

水层焦油 (pelagic tar) 溢出油在海洋环境中经化学、物理和生物学过程作用后,能在较长时间内残存于海水中的石油残留物。一般为直径数毫米的深褐色或黑色的粘性小球,故也称焦油球。有时也形成较大的块状物。主要由高分子量的烃类以及含氧和含硫的化合物所组成,但常与一些矿物颗粒、生物体及其残骸等粘着在一起。不易为微生物降解。对海洋生物危害很大。

除在油溢区直接见到的之外,P.M.戴维德于1965年第一次在开阔大洋的表层水中观测到焦油球。自七十年代以来,已对大西洋、太平洋、墨西哥湾、加勒比海、地中海等海区作过定量调查。用漂浮生物网收集样品,分出浮游生物后称重,含量以毫克/米²表示。高浓度的水层焦油常见于船舶航道区。

水层焦油一般漂浮于海洋表面,有时被冲刷到岸上而成为海滩焦油。某些重质油经蒸发、溶解、乳化、光氧化、微生物降解等过程而失去轻组分后,其密度增大,以至能在海水中沉降,形成海底焦油的一部分。

水层焦油来源于原油、重质燃料油的风化以及船舶淤渣或燃料油的残留物。原油中能作为焦油残留下来的部分可达20%。其在海水中的停留时间为数月甚至数年。

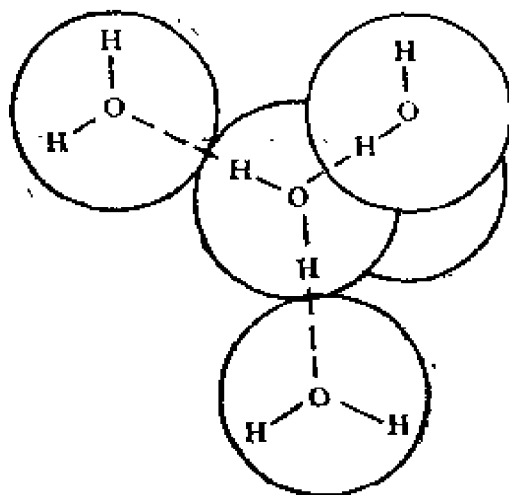
研究某一海区水层焦油的具体来源一般需采用多种方法。例如气相色谱法、红外吸收测定、痕量金属(如钒和镍)和硫含量的测定、碳和硫的稳定同位素比值的研究等。

水的松弛时间 (relaxation time of water) 强极性水分子在外加电场作用下,由原来的存在状态经过转向,而过渡到按电场的方向排列的状态,此转向过程所需时间,即为松弛时间。

实验指出,在一定温度下,只测出一个松弛时间值,这表明液态水中只有一种能取向的分子,即单体水(H_2O),而不是水的聚合形式(H_2O)_n。在海水中由于电解质的存在,离子的库仑力场能干扰水分子的这种旋转能力,故松弛时间要发生变化。

水的结构 (structure of water) 水蒸汽没有什么结构可言。其大多数分子呈单体状态,有时出现二聚体,在罕见的情况下,出现三聚体。水蒸汽低压放电时会出现 H_3^+ 这样的带电簇团。

固态水、冰是很有规则排列的。其结构已经明确。1大气压下,冰的最普遍的形态冰 I_h 的结构属于六方晶系,如图所示。在冰的结构中,每个氧原子按四面体的方位,与另四个氧原子连接,



冰 I_h 的结构

氧原子间距离为 2.76\AA ,氢原子位于氧

与氧之间的连线上,但比较靠近其中一个氧原子。在水分子之间形成了氢键(见图)。

液态水的结构与冰的结构有联系。冰的融解热小(1.44千卡/摩尔分子),说明融解时冰中的氢键只有15%受到破坏。其他实验也指出,液态水中四面体排列仍很明显,即液态水的结构与冰I_b很相似。两者的区别在于,液态水中除了有类冰结构的水以外,还有“融解”了的水,类冰结构的水处于束缚态,而“融解”下来的水则是比较“自由”的。“自由”水也叫非类冰结构的水,带引号的意思是它不像气态水分子那样自由。在液态水中,它还要受周围邻近水分子的影响,只是比类冰结构的水自由得多了。

按上述或与之类似的观点,提出的一些模型统称为混合模型,其中比较著名的是弗兰克-温闪动簇团模型(见闪动簇团模型)。除混合物模型以外,还有一大类模型称为连续体模型,虽然它也是以液态水如何偏离固体的结构为其出发点,但此类模型认为,液体水中不存在任何结构上的不均匀性,即没有假定上述两种形态的水存在。属于此类的有变形氢键模型(见变形氢键模型)和不规则网格模型(见不规则网格模型)。

上述各种模型中没有一种是完全令人满意的,也没有一种完全脱离事实。

水的离子浓度积 (concentration ionic product of water) 水按下式解离:



其热力学解离常数为

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}}(\text{热}) &= \frac{a_{\text{H}} \cdot a_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{OH}} \end{aligned}$$

$$= K_w \frac{\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

式中 C 、 a 和 γ 分别表示浓度、活度和活度系数 $K_w = C_{\text{H}} \cdot C_{\text{OH}}$ 。 K_w 就是水的离子浓度积。通常采用的活度标度是无限稀释时活度系数趋近1。据此,对纯水来说,因其解离度很小,故 $\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{OH}}$ 和 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 实际上等于1。于是 K_w 等于 $K_{\text{H}_2\text{O}}(\text{热})$,也等于离子的活度积 $a_{\text{H}} \cdot a_{\text{OH}}$ 。25°C时纯水 K_w 约为 10^{-14} 与pH 7对应。它随温度、压力增加而增加。

在海水中, γ_{H} 和 γ_{OH} 不再等于1。但在不变的温度和压力下, $K_{\text{H}_2\text{O}}(\text{热})$ 与盐度无关, K_w 要发生相应的变化。

K_w 随离子强度增加而增加,而且还与海水的离子组成有关,人工海水的 K_w 显著地比同样离子强度的NaCl溶液的值大。

水质 (water quality) 指水的质量,通常包括水体的状态(如运动形式、味道、气味等)和它的物理性质(如温度、密度)、化学性质(如导电度、氧化-还原电位、悬浮物、pH值、碱度、化学需氧量、生化需氧量、溶解的无机物、有机物等)以及生物性质(如细菌、原生动物、动植物等等)。

水线漆 (water line paint)

涂施在船舶水线附近用来防止和减轻水线腐蚀(见水线腐蚀)的专用漆。按照水线附近环境的特点,要求水线漆既能抵抗海水腐蚀,又能耐风吹日晒、水流磨擦和波浪冲击。一般采用酚醛树脂和醇酸树脂漆料配制。若使用乙烯树脂、氯化橡胶或环氧树脂等漆料配制,则涂膜经久耐用,效果更好。

水线腐蚀 (water line corrosion)

船舶和其他金属构筑物的水线附近所发生的腐蚀。在海洋环境中尤其显著。由于水线附近干湿交替,供氧充足,经常

遭受风浪冲击、海水磨擦和日光曝晒,在这些因素的协同作用下腐蚀往往比较严重。为了减轻船体的水线腐蚀,经常涂施水线漆(见水线漆)或(和)采用阴极保护(见阴极保护)等措施。

水研究技术局 (Office of Water Research and Technology) 简称OWRT。美国内务部的一个机构,1974年由水资源研究局、盐水局和开垦局合并而成。任务是研究和发展供水资源,包括增加水源,改进用水方法和废水重新利用等。海水淡化是其中一项重要任务,原盐水局成立于1952年,到1974年的二十多年间曾为盐水淡化投资了近3亿美元,发表一千多篇“研究和发展报告”,成为盐水淡化研究工作中的重要参考资料。

水俣病 (minamata disease) 一种由于食用了含汞的海产品引起的疾病,是世界上最典型的公害病之一。

水俣是日本九州的一个小城。1932年该地的氮素公司首先开始生产乙醛,用于制造塑料、药品、显影剂、化学制品和香料。制造乙醛中作催化剂的无机汞,在水环境中,在某些微生物的作用下,很快就转化为对生物体有剧毒的甲基汞。五十年代初期,这种有毒物质排入附近海湾的数量越来越大。甲基汞进入鱼体,这种鱼又被水俣地区的猫和人所食用。起初发现,猫儿行走古怪,摇摆晃晃,浑身痉挛致死。还有的猫儿痛苦难忍,跳入水中,“自杀”而死。当地居民也出现一种怪病。开始时只是口齿不清,步态不稳,面部痴呆,肌肉震颤,进而耳聋眼瞎,全身麻木,神经失常,最后,全身弯弓高叫而死,当时,人们尚不明瞭它的病因,故以地名称之为“水俣病”。到1972年1月为止,日本已有59人死于水俣病,而水俣病患者已达2万余人。

由于社会制度的限制和有关工厂资本家的百般阻挠,直至1969年才揭开“水俣病”的秘密——甲基汞中毒。

水样的沾污 (contamination of water sample) 在采样、过滤和贮存期间,水样中待测成分的浓度所发生的变化。对主要组分来说,由于其大部分都不大参与生物循环,且其浓度较高,故水样一般沾污较轻;而对营养元素和痕量元素来说,其水样就容易沾污。

在采样过程中,采水器就是一个沾污源。例如它可能使水样中某些痕量金属离子的浓度发生变化。

当水样从采水器装入样品瓶时,大气污染的影响也难以避免,其影响程度则随现场条件而定。

同样,样品瓶的材料及瓶壁吸附物也可能沾污海水样品。

与上述情况相反,采水器和样品瓶壁的吸附作用,可使海水样品中痕量金属离子的浓度降低。

近年来,采水器及样品瓶在使用前都用稀HNO₃等洗净,从而测得的浓度极低,可低到过去认为的本底浓度的1/10。这是避免了水样沾污的结果。

有的水样在分析之前要经过滤和贮存,在此过程中水样的沾污及其避免方法,参见过滤和贮存条。

水样的贮存 (storage of water sample) 采得的海水样品在分析之前一般要放置一段时间,这就是水样的贮存。从海中取出的水样大都在船上立即通过0.45μm滤膜过滤,以滤去大于滤膜孔径的悬浮体及生物体。可把水样贮存于聚乙烯桶中,亦可在厚壁聚乙烯瓶中于-20℃下速冻贮存。

不可能提出贮存海水样品的通用操作,必须对每一类元素的样品单独加以研究。

1. 主要组分: 因为大部分主要组分都不大参加生物循环, 因此水样中微生物对校正值的影响可忽略不计。通常习惯于将这类样品贮存在硼硅玻璃瓶中。封紧不要漏气(磨口玻璃塞不行)。可以使用带聚四氟乙烯垫或聚乙烯垫的螺旋盖, 或带硅橡胶衬垫的牢固的夹钳盖。不要使用软质玻璃瓶, 因为像碱金属这样的离子会明显溶解并改变浓度。若需要贮存大量海水, 可以使用低压聚乙烯容器(例如为了制备参比溶液), 但是不能用高压聚乙烯瓶, 因为它们更易渗透水蒸汽。

2. 营养元素: 由于营养元素和其他生物活性组分可能参加非常迅速的生物代谢过程, 在采样和分样之后尤其如此, 因此最好是在收集样品后几小时内就进行分析。如果由于某种原因需将分析推迟几小时或几天。那么可按下述方法考虑贮存样品。

海水样品中的正磷酸盐含量很容易发生变化, 主要是因为浮游生物, 细菌再矿化时放出磷酸盐, 它们也摄取磷酸盐, 此外颗粒矿物也吸附和解吸磷酸盐, 所以要贮存较长时间, 最好将样品过滤。

样品装在硬质玻璃瓶中应避光贮存在冰箱中。不应将样品贮存在聚乙烯或聚氯乙烯的容器中。样品过滤后可冷冻贮存10天, 此间磷酸盐含量没有很大变化。氮的分析样品应该采集并贮存在仅用作氮分析的密封玻璃瓶中。亚硝酸盐是氮被氧化或硝酸盐被还原时出现的一种中间化合物。因此, 贮存亚硝酸盐分析样品是不可取的, 而且化学保护法(例如加氯仿)好像也不令人满意。只要可能, 就应在一小时以内将亚硝酸盐试剂加到样品中。

如果不可免的要贮存一些时日, 那么快速冷冻好像是仅有的可行办法。但

是可以预期最初的亚硝酸盐含量必定会有改变, 尤其是在样品解冻过程中, 样品只能贮存在密封的玻璃瓶中。

硝酸盐是氮化合物的最终氧化产物。因此, 海水样品中原来硝酸盐含量发生变化, 只能是由于氮和亚硝酸盐的氧化以及硝酸盐吸附到样品容器材料上的结果。硝酸盐在颗粒物上的吸附似乎是无足轻重的, 因为分析操作将把被吸附的硝酸盐全都释放出来。根据一些人的见解, 分样之后, 应立即加入和分析硝酸盐的样品一样多的氯化铵缓冲液, 并将此溶液贮存于暗处。此时硝酸盐含量可稳定约五个月, 因为缓冲溶液的存在防止了细菌的活动, 并防止氮与亚硝酸盐氧化成硝酸盐。

根据一些人的意见, 用氯化汞(II)保存样品同时深度冷冻, 可使样品长期贮存。

分析活性硅酸盐时, 海水样品的贮存和分析不应使用玻璃瓶。样品在冰箱中暗处贮存几天不会引起硅酸盐含量的明显变化。

贮存和保护的最好方法似乎是用硫酸将海水样品酸化到pH2.5, 在约4℃时暗处存放在密封的硬聚乙烯瓶中。

3. 痕量金属: 通常由于条件的限制在船上不能进行痕量金属的海水样品分析。

按1974年波罗的海实验室专家会议的建议应该使用石英或聚乙烯瓶贮存样品, 这些瓶子应用纯硝酸洗净, 然后用1%的吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液处理, 接着用甲基异丁基甲酮处理, 最后用蒸馏水洗涤。采样之前, 必须仔细地用海水漂洗样品瓶。样品必须深度冷冻贮存直至分析。采样之后应该尽可能迅速地进行冷冻。

如果样品量太大, 致使在采样后两小时内不能完成深度冷冻, 或者不可能

做深度冷冻，那么建议用超纯硝酸或盐酸酸化，调正样品的pH到1.5以下。

水圈 (hydrosphere) 地球表

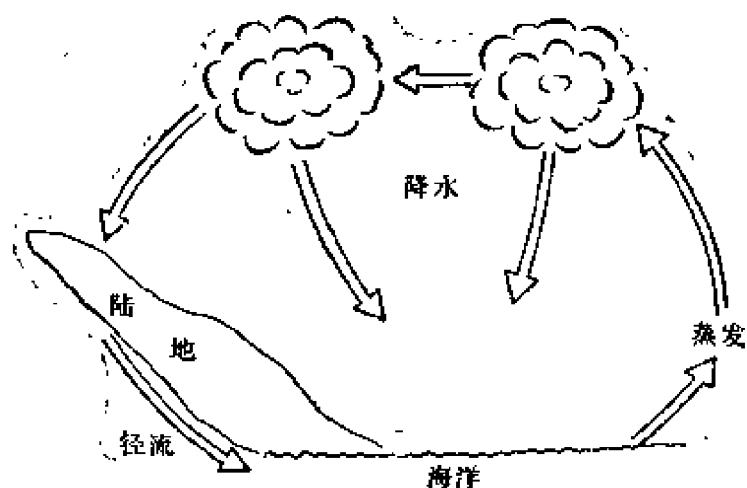
目前水圈的水量

	水量(10^{20} 克)	百分数
海洋	13700	80.0
沉积物孔隙水	3300	18.8
冰川	200	1.2
河流、湖泊	0.3	0.002
大气	0.13	0.0008
	17200	100.0

面水体的总称。包括海洋水、海底沉积物的孔隙水、冰川、河流、湖泊和大气中的水。海洋水和海底沉积物的孔隙水占目前水圈的大部分。水圈中大约80%的水都在海洋中，其余的水几乎都在沉积物和沉积岩的孔隙里。冰川水占总量1%多一点，而河流、湖泊和大气中水量的百分数甚微。

水循环 (water cycle) 指水的自然循环，在此循环中，水由世界大洋向大气，然后转移至陆地再返回海洋。

在水循环中，水的供应稳定不变。这种供应源是由世界大洋、冰盖、冰川、湖泊、河流、土壤、生物和大气中



水的循环

的水所组成的。总量约为15亿立方公里，每一种供应源中的水量并不发生显著变化。

达到地球表面的太阳辐射能，其一半以上为海洋所吸收。这些热量中有一部分被用于海面蒸发，其余部分则贮存于海洋的表层，或经各动力学和热力学过程而向下输送至深层。由海洋蒸发的水，加上（因太阳辐射）由陆地表面蒸

发的水，包括植物在蒸腾作用中所释放出的水蒸汽都进入大气中。海洋涡动作用中使海水浪花发生的分级蒸发作用，将海水中的溶解盐类也导入大气中。据估计每年由大洋进入大气的海盐颗粒有10亿吨，其中的90%左右可能又回到大洋，因此河水中几乎全部的氯和大约一半的钠都是这种海洋-大气-陆地的转移物。

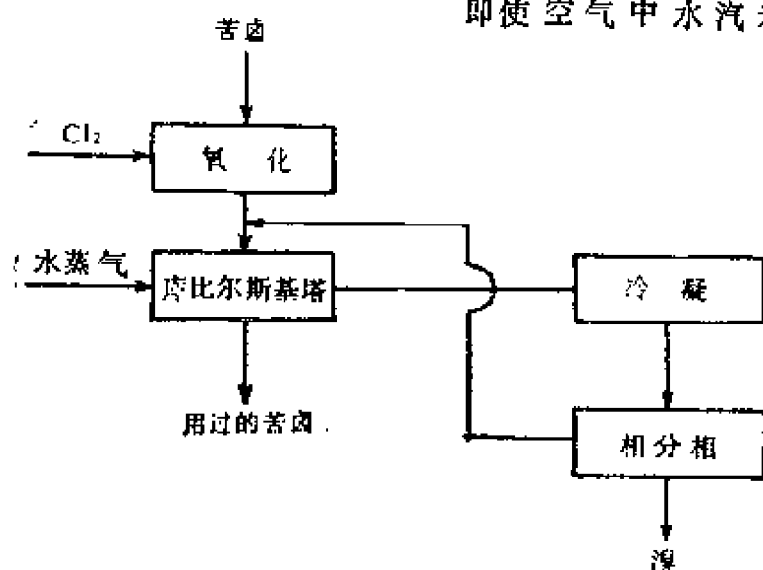
风也是由太阳能引起的,风海流在决定大气中水分的局部分布方面是重要的,暖气团携带着由海洋来的水分而随风运动,冷却时即失去其保留这些水分的能力。这些水分以降雨或雪的形式离开大气。根据高空温度和压力的梯度,经沉降返回海洋的水量将小于由海洋蒸发的量。对陆地来说正相反,据估计每年降到地球表面的水量为3800立方公里。但超余的陆地降水量可能形成冰盖和冰川,还可能增加陆区地下水位或扩充河流和湖泊,随后通过径流返回海洋。这种径流与土壤的深度、孔隙度和紧密度有关,也与地表的基底物质、倾斜度和几何形状,以及植被的种类和密度有关。

水蒸汽蒸出法 (steaming out process) 一种海水提溴的方法。1906年在德国由库比尔斯基改进而成。此法常用于从苦卤提溴。如图所示,先在酸性条件下用氯气(Cl_2)将苦卤中的 Br^- 氧化成 Br_2 :



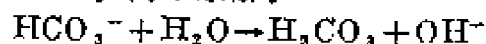
然后在库比尔斯基塔(水蒸气蒸出塔)中蒸出,再把携带 Br_2 的蒸气冷凝,经相分离后即得液态溴。

此法比较简单,最初用于含溴量较高的死海海水、地下浓盐水和苦卤等。



而从海水中提溴,目前唯一经济的方法就是空气吹出法(见道吹出法)。

水解 (hydrolysis) (1)化学物质被水分解或发生变化。(2)在电解质水溶液中,阳离子与水反应生成弱碱,阴离子与水反应生成弱酸。例如海水中 HCO_3^- 离子水解:



而使其呈现弱碱性。对海水中碳酸根和硼酸根离子也有类似的反应。

水锤 (water-hammer) 亦称“水击”。当管道中阀门突然启闭时,引起阀门附近压力周期性急剧升降,由此造成的压力差在管道中往返传播而逐渐消失。管道中液体流速很高时,在截面突变处产生空泡(见空泡损害),空泡在下流破灭时也会产生很大的冲击力。管壁受力时,可以听到近乎锤击的响声,故称水锤现象。水锤作用可以侵蚀管道,若管道中的液体(如海水)具有腐蚀性时,则会造成冲击侵害或空泡损害。

水膜 (water film) 大气中金属材料表面附着的水层。在海洋环境中的水膜一般是由于降水、潮汐、浪花飞溅和海雾造成的。在海洋大气带,当温度降至露点以下时金属表面上会凝结出水膜。由于毛细管凝聚作用,即使空气中水汽未达饱和也会在

微孔和缝隙中形成水膜。水膜形成是大气中金属发生电化学腐蚀(见电化学腐蚀)的必要因素。水膜的盐度和厚度对腐蚀速率(见腐蚀速率)影响很大。通常盐度在5—30时腐蚀速率较大,膜厚在微米级时腐蚀速率较大。同时在影响腐蚀速率方面,水膜的盐度和厚度之间还具有一定的相关性。

BET公式 (Brunauer-Emmett-Teller equation) 1938年S.布龙脑尔、P.H.埃米特和E.特勒提出了多层吸附理论(见多层吸附理论),并用下述公式进行定量描述:

$$V = V_m \frac{CP}{(P_s - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_s} \right]}$$

这就是BET公式。式中 V 为平衡压力为 P 的气体的吸附量,等于各层吸附量的总和。 V_m 代表固体表面上铺满单分子层时所需气体的体积, P_s 为实验温度下气体的饱和蒸气压, C 是与吸附热有关的常数。

由于此公式中包含两个常数 C 和 V_m ,故此公式又叫做BET二常数公式。

BET公式主要用于决定固体吸附剂与催化剂的比表面积。近年来有人用此公式讨论海水中的吸附现象。

分子 (molecule) 物质中能够独立存在并保持该物质一切化学特性的最小微粒。单质的分子是由相同元素的原子所组成,化合物的分子则由不同元素的原子所组成。

分子扩散系数 (coefficient of molecular diffusion) 溶液中没有对流时,可按下式定义其分子扩散系数 δ

$$\frac{dm}{dt} = -\delta \frac{\partial C}{\partial n} dS$$

式中 $\frac{dm}{dt}$ 为单位时间通过面积 dS 的溶解

物质质量, $\frac{\partial C}{\partial n}$ 为 dS 法线方向上溶解物质的浓度梯度,浓度用单位质量溶液中溶解物质质量来表示。

海水的分子扩散系数实际上与盐度和温度无关。其数值为 $1.3-2 \times 10^{-9}$ 千克/米·秒。

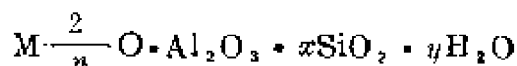
分子间力 (intermolecular force) 也称范德华力,分子与分子十分接近时所显示的相互作用力。当分子间的距离极小(10^{-8} 厘米左右)时,分子间力表现为斥力,距离较大时则表现为引力,也随距离增大而很快减小。当分子间距离超过 $10^{-7}-10^{-6}$ 厘米时,它们的相互作用实际上可以忽略不计。

早在1873年范德华就指出分子间力的存在,1912年葛生提出,范德华力就是极性分子的偶极矩间的引力,后来称这种力为葛生力。1920~1921年德拜认为,除了极性分子间的作用力外,非极性分子间也有作用力,这是由于非极性分子被极化而产生诱导偶极矩之故,这种力叫德拜力。但是这两种力还不能说明非极性分子间的作用。还有一种力称为伦敦力或色散力。这是由于分子具有瞬间周期变化的偶极矩,伴随这种周期性变化的偶极矩具有一同步的电场,它使邻近的分子极化,邻近分子的极化反过来,又使瞬变偶极矩的变化幅度增加。色散力就是在这样的反复作用下产生的。

范德华力是决定物质沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、表面张力、粘度等物理化学性质的原因。它也能引起吸附现象。讨论海洋环境中的吸附现象时,它有时被称为范德华键是不准确的。

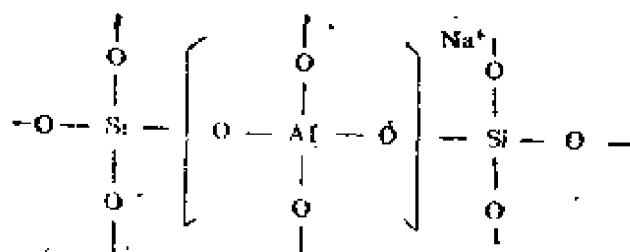
分子筛 (molecular sieve)

一种人工合成的结晶铝硅酸盐,其化学组成的经验式可用下式代表:



式中M可以是 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ; n 是金属离子的价数, x 是 SiO_2 的摩尔数, y 是吸着水的摩尔数。由于硅铝的比值(SiO_2/Al_2O_3)不同,有不同类型的分子筛。如A型分子筛的硅铝比为2—3, Y型为3—6, 丝光沸石为9—12。分子筛是一种空穴直径大小非常均匀的有规则的晶体。分子筛的孔道通常被吸附的水分子所占据,当加热脱水后,孔道空出来,可用来吸附其他分子。一定型号的分子筛有一定大小的孔径,它只能够用来吸附直径比分子筛孔径小的分子,而较大的分子则不能进入孔道。因此分子筛能够将某些分子按直径大小加以筛选分离,分子筛的名称也就由此而来。

分子筛的基本结构单元是硅氧和铝氧四面体,硅与硅之间或硅与铝之间是通过氧原子连接起来的,这些氧原子称为氧桥。由于铝为三价,在铝氧四面体中,氧原子的一个价没有得到饱和,因此整个铝氧四面体带有负电,需由带正电的金属离子与之中和:



氧桥还可以把这些四面体进一步连接成环,形成大小不同的空腔又称为笼。

分子筛中的阳离子可以用另外的阳离子交换(有一定的交换次序)。一种

W型分子筛能有效地从海水中交换钾离子。除了吸附分离以外,分子筛还可以用作催化剂。

5 Å分子筛法 (5 Å molecular sieve method) 分离正构烷烃的一种方法。5 Å分子筛为一种铝硅酸钙,微孔的表观直径约为5.5 Å,能将比其孔径小的分子吸附在微孔中,从而与其他分子分开。在海洋石油污染和海洋天然烃的分析中,5 Å分子筛用于自烃类级分中吸附正构烷烃,与支链烃和环烃等相分离。此法分离正构烷烃比较完全,回收率高,其特效性高于尿素加合物法。缺点是操作手续较烦,脱附流程较长。

分子缔合 (molecular association) 两个或两个以上相同分子靠分子间力(见分子间力)结合而成为较复杂分子的现象。这种较复杂的分子称缔合分子,例如海水中的水分子就有很大部分以缔合分子的形式存在。增加压力和温度时,水的缔合程度降低,对海水来说,盐度增加,水分子的缔合程度也要减小。

分压定律 (law of partial pressures) 1807年英国J.道尔顿研究了混合气体各个组分的压力与该混合气体总压力之间的关系。分压定律,即混合气体总压力 P 等于各组分气体分压力 p_i 之和;每个组分的分压力等于其单独占有与混合气体具有同样体积时所产生的压力;分压力的大小与组分的体积分数 N_i 成正比。数学式为

$$P = \sum_{i=1}^n p_i$$

$$p_i = N_i P$$

式中 q 是气体组分总数; $\sum_{i=1}^n N_i = 1$ 。

分光光度法 (spectrophotometry) 是利用单色器获得单色光来测定

物质对光的吸收,以确定被测成分含量的一种方法。

其基本原理是朗伯-比尔定律(见比色法)。此定律只适用于单色光。比色法是用滤光片得到“单色光”的,它实际上是有一定波长范围的复合光。而分光光度法采用棱镜或光栅作单色器获得单色光,其光谱范围窄,因而比比色法更好地遵循朗伯-比尔定律;分光光度法观测的范围也比比色法宽,前者的范围从紫外到近红外而后者只能用于可见光;混合物中几个组分常常不必分离,用不同波长测定各成分含量,因而比比色法优越。目前海水中营养盐常用分光光度法测定。

分光光度姜黄法 (spectrophotometric curcumin method) 一种测定海水中总硼含量的方法。1962年R.格林哈尔希和J.P.赖利曾先采用了此法。1968年L.R.厄普斯罗姆又加以简化和作了改进。

硼与姜黄(一种被取代的 β -二酮 $\text{R-COCH}_2\text{COR}$, 其中R是 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})(\text{H}=\text{CH}-\text{基})$) 生成两种不同的络合物,因而文献中有两种“姜黄法”。在硼酸、姜黄、草酸之间形成1:1:1络合物的是玫姜黄;而瑰花菁是在浓硫酸存在下由硼酸和姜黄反应而生成的,比例可能为1:2。就这两个络合物来说,测硼最好用瑰花菁法,因为它消光系数高,不易水解。去水是测定过程中一个很重要的步骤,在厄普斯罗姆法中用草酰氯催化丙酸酐去水。

厄普斯罗姆用0.5, 3.0和8.0毫克B/升的标准硼酸溶液测定了变动系数,其值分别为0.9, 1.2和1.6%。对波罗的海样品(2.15毫克B/升)做5次重复测定求出重现性为0.87%,该值也为R.克雷姆林所验证。

分配色谱法 (partition chroma-

tography) 在色谱法中如以液体为固定相,则混合物在通过固定相(填于柱内或形成薄层时)时,各组分由于溶解度不同,其滞留程度就不同,从而互相分离。由于溶解度是由组分在流动相和固定相两相之间的平衡分配系数来表示,因此这种利用溶解度不同的色谱分离和分析方法就称为分配色谱法,

液相分配色谱法中,一般以极性强的或亲水性的物质或溶液为固定相,而以极性弱的或亲脂性的溶剂为流动相。如以亲脂性物质为固定相,而以亲水性溶剂或溶液为流动相时,则称为反相分配色谱法。反相分配色谱法多用于弱极性化合物的分离,被分离组分的流出顺序与用正常的分配方法分离的顺序相反。柱色谱、纸色谱、薄层色谱均可采用反相分配方法。

分配系数 (distribution coefficient)

见分配定律。

分配定律 (distribution law)

互不相溶解的两种液体呈二相共存时,若加入在两种液体中都能溶解的第三种物质时,则这个物质就在二相之间按一定的比例进行分配。也就是说,在一定的温度下,处于平衡的两相中第三种物质的浓度比与该物质溶解的数量无关且为定值。这就是分配定律,若设在两液层中的浓度为 C_1 及 C_2 ,则有以下式:

$$\frac{C_1}{C_2} = D$$

这里, D 为定值,称为分配系数。假设物质在二液相中的溶解度分别为 S_1 和 S_2 ,则按照分配定律可得下式:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{S_1}{S_2} = D$$

分配定律对于溶质在液体与液体、气体

与液体、液体与固体等无论哪两相间的分配都适用。

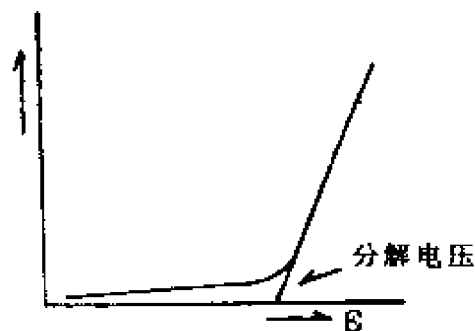
分散介质 (dispersing medium)
见分散体系。

分散体系 (dispersion system)
使物质分散成极微小的质点而分布于另一物质中所成的体系。被分散的物质叫分散相, 分散他物的物质叫分散介质。如雾即细微的水滴分散于空气中所成的分散体系; 牛奶是脂肪蛋白质等微滴分散于水中而成的分散体系。海水就是一个分散体系, 其中悬浮固体颗粒就是分散相。

分散度 (degree of dispersion)
在胶体化学中常用粒子的表面积与其体积的比值来表示粒子的分散程度, 称为分散度。粒子愈小, 分散度愈大。分散度是胶体系统的重要性质。

分散相 (disperse phase)
见分散体系。

分解电压 (decomposition voltage)
在电解质溶液中, 浸入两个大的铂片电极, 在充分搅拌下进行电解。



如图所示, 当外加电压从零开始增加时, 起初没有明显的电流通过。但当电压达到某一特定值后, 就有明显的电流通过, 也就是有电极反应发生。这个特定的电压为开始电解的最低电压, 称为分解电压。其值与电解质、电极的性质、电解液的组成以及电解温度有关。

介电常数 (dielectric constant)

又称电容率或相对电容率, 表征电介质或绝缘材料电性能的一个重要数据, 常用 ϵ 表示。它是指在同一电容器中用同一物质为电介质和真空时的电容的比值, 表示电介质在电场中贮存静电能的相对能力。介电常数愈小绝缘性愈好。空气和 CS_2 的 ϵ 值分别为1.0006和2.6左右, 而水的 ϵ 值特别大, 10°C 时为83.83, 与温度 t 的关系是

$$\epsilon_0 = 87.740 - 0.40008t + 9.398 \times 10^{-4}t^2 - 1.410 \times 10^{-6}t^3$$

这里 ϵ_0 是水在周波十分低的电场中的介电常数。如所加的交流电压的周波数变大, 则水的 ϵ 值急剧减小。介电常数显示着极性的水分子在电场中旋转并沿电场方向取向的特性。如有电解质存在, 由于其离子的静电场的影响, 周围水分子要受到一定程度的束缚, 妨碍水分子的取向, 所以水溶液的介电常数要降低

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{2} \sum n_i \delta_i$$

式中 C 是电解质的摩尔分子浓度, n_i 是电解质解离生成的离子数, δ_i 是个别离子的特定值, 例如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 分别为-8, -8, -24, -3和-7。此值表示离子束缚水分子的尺度。

气体水合物 (hydrate of gas)

一些气体与水相互作用而生成的结晶物。甲烷、乙烷、氮、氧、氦、氩、硫化氢、二氧化碳等气体均能生成气体水合物。这些气体分子通过弱的范德华力与水分子发生相互作用。气体水合物的结晶格子是由水分子建筑起来的, 这些水分子彼此以氢键连接。它们形成空穴。这些空穴部分或全部被气体分子所占据。

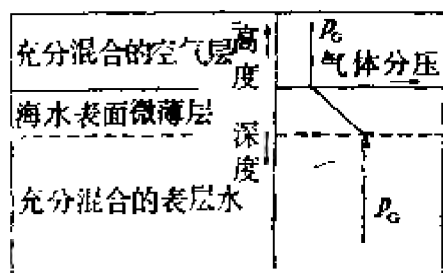
气体水合物仅在低温和一定的气体

压力下才是稳定的。在大洋中2000米以上的深度上,如果那里的气体浓度足够形成气体水合物,那么所有天然气体的水合物都可能存在。

研究气体水合物在理论上能帮助我们了解液体水的结构,在技术上对海水淡化(见水合物法)有很重要的意义。

气体分析 (gas analysis) 利用各种气体具有不同的物理、化学性质来测定气体组成或能转化为气体的物质的分析方法。所用仪器有:(1)根据化学反应来吸收混合气体中的某一组分,由吸收前后容积或重量之差来确定组成在混合气体中含量的气体分析器,常用于二氧化碳、一氧化碳、氧、碳氢化合物之分析。(2)根据气体的物理性质(如气体热导率的不同、某些气体对红外光谱有选择性吸收的特性等)而制成热导式气体分析器和红外气体分析器等。常用于测量微量一氧化碳和二氧化碳等。

气体交换 (gas exchange) 海-空之间气体交换过程可用一个简单的模型描述。假设:(1)在海水上方的湍流大气中,气体分压 p_g 相同(见图);海面



气体交换模型

下的湍流海水中,气体G的分压 P_g 是均一的;上述湍流大气和海水之间为一微薄层,该层液体运动与海空界面平行。(2)微薄层上下之间的气体交换主要通过薄层内的分子扩散进行。

根据上述假设,按菲克第一扩散定

律和联系气体浓度与分压关系的亨利定律,海空间气体交换速率

$$\frac{dG}{dt} = \frac{AD_g(p_g - P_g)}{K_g \tau}$$

式中 A 是研究的界面面积; D_g 、 K_g 分别是气体G的分子扩散系数和亨利定律常数; τ 是微薄层的平均厚度。

上式表明,气体交换速率与大气平均分压和液体的分压之差成正比,与薄层的平均厚度成反比。为应用方便,上式亦表达为:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{Ae_g(p_g - P_g)}{K_g}$$

式中 $e_g = D_g/\tau$,称排出系数,为经验参数。

通过上述模型来研究气体交换速率以及影响气体交换的各种过程和因素。

气体交换模型 (models for gas exchange)

见气体交换。

气体饱和偏差 (saturation anomaly of gases) 研究海水中气体的分布和变化规律的物理量。

气体G在现场海水中的含量 C_g 与现场温度和盐度下该气体的溶解度之比称气体G的饱和度,以百分表示,即

$$\sigma_g = C_g/C_g^* \times 100.$$

大气压力下,一定温度和盐度的海水中溶解气体的饱和度 σ_g 与该溶解气体的溶解度之差,以百分表示,称气体饱和偏差,即

$$\Delta_g = (\sigma_g - 1) \times 100$$

或

$$\Delta_g = \frac{C_g - C_g^*}{C_g^*} \times 100$$

例:水温 10°C ,盐度34的海水,氧含量 $C_{O_2} = 5.88$ 毫升/升,由溶解度公式(见气体溶解度)求得 $C_{O_2}^* = 6.36$

毫升/升, 则溶解氧饱和度 $\sigma_{O_2} = \frac{5.88}{6.36}$

$\times 100 = 92.5\%$; 溶解氧饱和偏差 ΔO_2
 $= 92.5 - 100 = -7.5\%$ 。

气体的饱和度 (degree of saturation for gas)

见气体饱和偏差。

气体溶解度 (Solubility of gases)

指水溶液中溶解的某气体分子和气相中的该气体分子间达到平衡时, 气体在溶液中的浓度。

海洋表面与大气接触, 大气中的各种气体溶于海水中, 这是海水中溶解气体的主要来源。因此, 大气成分及其变化对海水中溶解气体的成分和浓度有很大的影响。海水中溶解的气体如果没有其他因素的影响, 它应该与大气中气体处于(或接近于)平衡状态。海洋中气体含量与平衡含量的偏离程度, 可以提供许多有关海洋过程的资料。例如, 如果海洋中某些非活性气体(见非活性气体)与大气处于平衡状态, 那么水体中溶解氧的过饱和可能反映出光合作用产生氧的过程。

气体溶解度随着气体的种类、气体分压以及溶液的温度和含盐量不同而不同。

在一定的温度下, 气体在水溶液中

的溶解度与气体在液面上的分压成正比, 即亨利定律, 用公式表示为

$$C_G = K_G \cdot p_G$$

式中 C_G 是气体的溶解度, 海洋学中常用的单位是标准状况下每升溶液中溶解气体的毫升数; K_G 是常数, 它的大小与气体和溶液的性质、与溶液的温度、总压力以及所使用的单位有关; p_G 是气体 G 的分压。

由于大气中含有水蒸汽, 其含量随地理纬度而异, 所以必须对分压 p_G 进行水汽压改正:

$$p_G = \left(P_t - \frac{h}{100} p_s \right) f_G$$

式中 P_t 是总大气压力; h 是相对湿度; p_s 是一定温度下的饱和水汽压; f_G 是干空气中气体 G 的摩尔分数。

当总压力和相对湿度一定时, 气体溶解度是温度和盐度的函数。大气中几种主要气体在总压力为 760 毫米汞柱, 相对湿度 100% 条件下的溶解度经验关系式是

$$\begin{aligned} \ln C_G = & A_1 + A_2(100/T) + A_3 \\ & \times \ln(T/100) + A_4(T/100) \\ & + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3 \\ & \times (T/100)^2] \end{aligned}$$

式中 C_G 是气体 G 在海水中的溶解度(毫升/升); T 是海水的绝对温度; S 是海水的盐度; 其他常数 (A_i 和 B_i) 见表。

气体	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
N_2	-172.4965	248.4-62	143.0738	-21.7120	-0.049 781	0.025 018	-0.003 4861
O_2	-173.4292	249.6339	143.3483	-21.8492	-0.033 096	0.014 259	-0.001 7000
Ar	-173.5146	245.4510	141.8222	-21.8020	-0.034 74	0.014 934	0.001 7729
Ne	-160.2630	211.0969	132.1657	-21.3165	-0.122 883	0.077 088	-0.012 5563
H_2	-152.9405	198.8840	126.8015	-20.6767	-0.040 543	0.021 315	0.003 0732

气泡刮皮法 (bubble micro-tome) 收集海洋表面膜样品的一种方法。是由F.麦金太尔于1968年提出的。气泡能有效地捕集表面物质,当气泡在膜层覆盖的水表面上破碎时,含表面物质的喷出滴即被抛入空气中,可用各种方法从空气中收集。这些破碎气泡即代表表面膜的样品。样品所代表的表面膜厚度与气泡的直径有关,麦金太尔(1974)认为膜层的厚度相当于气泡直径的0.05%。例如对于直径为1毫米的气泡,即表示它刮出了0.5微米厚的水表面。

气相色谱法 (gas chromatography) 用气体作为流动相的色谱法。根据所用固定相物态的不同,可分为气固色谱法和气液色谱法。前者用多孔性固体为固定相,例如分子筛、硅胶、活性炭、氧化铝以及高分子和碳多孔小球等;后者则用蒸气压低、热稳定性好、在操作温度下呈液态的有机或无机物质涂在惰性载体上(填充柱)或涂在毛细管内壁(开口管柱)作为固定相。

气相色谱法是近20年来迅速发展起来的一种新型的分离、分析方法。已广泛应用于石油及石油化学、有机化学、高分子化学及医药卫生、环境保护、海洋科学、冶金、地质及地球化学等方面的科学研究或生产实践中。它具有如下优点:(1)分析速度快。一般只需几分钟或几十分钟即可完成一次分析。(2)应用范围广。可以分析在操作温度(可为 -196°C — 450°C)下蒸气压不小于0.2—10毫米汞柱和热稳定性好的气、液、固体。(3)利用高选择性和高性能的固定相,能够分析组分复杂的混合物和性质相似的化合物(例如同系物、同位素、异构体等)。(4)利用高灵敏检测器可以测定痕量物质(10^{-11}

— 10^{-12} 克,甚至更低)。

但气相色谱法不能用于热稳定性差、蒸气压低或离子化合物的分析;不能根据色谱图给出未知新化合物的定性结果。

在海洋化学研究中,气相色谱法特别适用于微量有机组分、类脂化合物、溶解气体等的分析。

气相色谱-质谱法 (gas chromatography-mass spectrography)

一种用于分离和鉴定复杂多组分有机混合物的分析方法。它结合了气相色谱法对复杂组分的分离能力和质谱法能有效鉴定分子结构的特点。在海洋化学中主要用于海水、沉积物、生物样品中复杂有机组分的分离、分析。

混合物通过色谱柱后,被分离的各组分依次逐一进入质谱仪的离子源内,利用快速扫描给出各个组分的质谱图进行鉴定。

与其他物理仪器相比较,质谱最适于和气相色谱联用的原因是:(1)质谱的灵敏度(微克量)足以鉴定经色谱分离的各组分;(2)近代质谱仪具有快速扫描装置足以适应各组分馏出的速度。

这种分析系统的一个重要组成部分是色谱柱和质谱仪之间的分子分离器。载气带着从色谱柱分离出来的组分先通过分子分离器,使大量载气与极少量的组分相分离,以达到浓缩组分、提高质谱鉴定的灵敏度。

分析系统得出的大量数据,常须经计算机处理,检索已知化合物的谱图或对谱图进行系统的解析,并可避免人为误差、消除本底、提高灵敏度以及可鉴定重叠组分等。

气敏电极 (gas sensing electrode) 七十年代新发展起来的一种离子选择性电极。在一般离子性选择电极

(见离子选择性电极)的基础上再覆盖一层憎水的透气膜。这个透气膜将待测溶液与电极内充参比溶液隔开,它只允许待测溶液中存在的电极能够响应的气体扩散透过,而不允许溶液中离子通过。气体通过透气膜扩散,直到内外两侧该气体的分压相等为止。因此按照亨利定律(见亨利定律),在一定温度下,任何给定的试样中气体的分压应与其在溶液中的浓度成比例。如果气敏电极中设置的指示电极能直接或间接的反映该气体与内充液作用而产生的变化,那么这支电极就是该种气体的选择性气敏电极。

目前已有十几种气体的气敏电极,其中二氧化碳气敏电极和氨气敏电极已用于海洋化学。

气敏电极测定法(determination of ammonia using gas-sensing electrode) 1978年C.加赛德等人提出的一种测定天然水中微量氨的方法。使用氨的气敏电极(见气敏电极),以氯化铵溶液为标准,采用加入标准法进行测定。

海水中的氨作为浮游动物的排泄物和浮游植物生长的氮源是重要的。因此海洋研究中常需测氨。但氨的样品很难保存,文献上关于样品是否能保存以及如何保存尚无定论,这就需要研制一种适于船上操作的方便而快速的方法。本法就具有这种特点。本法的检测限为 $0.2\mu\text{M NH}_3$,精度为 $\pm 0.1\mu\text{M NH}_3$ 。没有明显的盐误差。每小时可分析15个样品。

牛胆碱(taurine) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 又称牛胆碱。一种氨基磺酸。化学结构为 β -氨基乙磺酸。无色柱状结晶。熔点 $305-310^\circ\text{C}$ (分解)。可溶于水、不溶于乙醇、广泛分布于

哺乳动物、鱼类、甲壳类、软体类以及红藻、褐藻和绿藻中。在哺乳动物胆汁中与胆汁酸结合成牛胆甾酸或脱氢牛胆甾酸形式存在,起促进肠内脂质乳化、赋活消化酵素、增加胆汁分泌和促进水溶性维生素吸收等生理作用。工业上可由章鱼或乌贼煮汁提取。临床上有利胆、促进代谢、保肝和解毒等作用。

风化(efflorescence) 水合物在干燥的空气中失去其结晶水的一部分或全部,使其原有结晶形转变或破坏的一种现象。例如水合碳酸钠、水合硫酸钠等晶体,放置空气中时,即逐渐风化而成白色粉末。

凤螺氨酸(strombine) $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, 一种酸性氨基酸。盐酸盐熔点 131°C 。 γ_{max} 3080cm^{-1} 。从大风螺(*Strombus gigas*)的乙醇-水溶液提取液中分离得到。一种鱼类引诱物, 10^{-8} 克/升浓度即可引诱鱼类的摄食反应。

化学分析(chemical analysis) 以物质的化学反应为基础的分析方法。其任务在于确定物质化学成分或组成。可分为定性分析和定量分析,前者鉴定物质的成分,后者测定其组成。根据被分析物质试样的用量,分为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析和痕量分析。为了增加分析结果的精确性和分析的速度,化学分析中已更广泛地应用物理和物理化学方法。工业上检验原料、半成品和成品、农业上检验土壤、肥料和农药残留量等均须应用化学分析。

化学计量结合常数(stoichiometric association constant)

见热力学缔合常数。

化学平衡 (chemical equilibrium) 某些化学反应可以同时向正反两个方向进行,在一定(温度、压力、浓度等)条件下,当正反两个方向的反应速度相等时,体系就达到了平衡状态。此时体系中各种物质的数量均不再改变,产物和反应物的相对数量之间具有一定的比值关系。只要外界条件不变,这种状态就不随时间而变化,但外界条件一经改变平衡状态就要发生改变。平衡状态从宏观上看表现为静态,而实际上乃是一种动态平衡。

海水中元素的存在形式、气体的溶解度、碳酸钙的沉淀等问题都可以根据化学平衡的观点来解释。

化学发光分析法 (chemiluminescent analysis technique) 以物质的化学发光现象为基础的分析方法,1980年R.D.考克司提出的。1982年C.加赛德用此法测定了海水中纳摩尔级的 NO_3^- 和 NO_2^- 。先把 NO_3^- 和 NO_2^- 有选择地还原为 NO ,再用氮气载气流从样品中把它赶出来,然后让它在二氧化氮分析器中与臭氧反应,生成活化的二氧化氮分子。当此种分子恢复到基态时,就放出一个光子,后者用光电倍增器来检测。在赶 NO 期间,光电倍增器的整个输出值与样品中 NO_3^- 或 NO_2^- 的含量成正比。

本法设备简单,所用样品不超过10毫升,比起分光光度法来,检测限降低1—2数量级。经充分研究,可用于船上。精密度为20M,分析速率为每小时10—12个样品,而且还可以提高。

化学吸附 (chemical adsorption)

见吸附作用。

化学势 (chemical potential)
电解质溶液中组分i的偏摩尔自由能

就是化学势(μ)。例如NaCl溶液中,水的化学势是 $\mu_{\text{水}}$:

$$\mu_{\text{水}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{P, T, n_{\text{NaCl}}}$$

G 为溶液的自由能(见自由能), P, T 和 n_{NaCl} 分别为压力、温度和氯化钠摩尔分子数。

化学势决定物质转移的方向,即由化学势高的状态向化学势低的状态转移。

化学海洋学 (chemical oceanography)

见海洋化学。

《化学海洋学》(《Chemical oceanography》)一部专著。从1975年开始出版,现已出版8卷。计48章300余万字。前四卷的主编为英国利物浦大学的J.P.赖利和G.斯基罗,后四卷的主编为J.P.赖利和R.切斯特。参加编写工作的有50余名著名的海洋化学家。这些作者都属于世界一些在海洋化学研究和教学方面成绩卓著的单位。如英国利物浦大学、美国斯克里普斯海洋研究所、伍兹霍尔海洋研究所、西德基尔海洋研究所,加拿大的大不列颠哥伦比亚大学海洋研究所等等。这些作者都在所写的论题方面作了大量的工作。它们对所写的题目,资料掌握全面、问题理解深入、分析透澈,因此全书的编写质量很高,从国外发表的书评中可以看出这一点。

这部专著比较全面地介绍了主要元素、微量元素、溶解气体、营养元素、放射性元素、有机物、悬浮物和沉积物的海洋化学;对海水分析化学,海水电分析化学、海水物理化学、海洋资源化学、表面微层化学、河口化学、海洋大气悬浮物化学、海洋沉积物化学、海洋环境化学、天然水的光化学等等都用专门章节作了详细的论述。

对上述每个论题,作者都指出其基本内容、主要成果、研究现状以及未来发展趋势等。对有关的科研、教学人员有很好的参考价值。

当然本书在内容上还是可以补充的。例如化学海洋学这个领域中,L.G.赛冷(已故)及其学生组成的斯塔的纳维亚学派、布勒克尔学派和苏联的化学海洋学派也都作了大量的工作,并各有其特色,但这些工作还没有系统完整地体现在这部专著中。

最后,本书内容较杂、作者众多,因此叙述重复也是难免的。

本书中文版已于1982年由海洋出版社陆续出版。

《化学海洋学》(《Chemical Oceanography》)本书为哥伦比亚大学海洋化学专业的教科书,也是一本难得的专著。作者为W.S.布勒克尔。该书1974年出版。现已译成中文和日文。

本书从地球化学的角度,对海洋中发生的基本过程以及化学物质在海洋中的分布、转移机理作了半定量或定量地描述,书中介绍了应用放射性和非放射性同位素方法研究混合循环、生物循环、沉积过程、锰结核的成因、海水与大气间气体交换的成果。书中介绍了作者本人独特的观察海洋和认识海洋的方法。

本书写得深入浅出,简易明了。

化学腐蚀 (chemical corrosion) 金属或合金直接与外部介质进行异相化学反应而使表面遭受的腐蚀损坏。金属在高温或干燥气体中的腐蚀,以及在导电性不良的有机物中的腐蚀,都属于化学腐蚀。它与电化学腐蚀不同,化学腐蚀过程中虽有金属氧化与介质还原,但它是在同一部位上直接进行的化学反应,并且一起生成腐蚀产物(见腐蚀产物)。发生化学腐蚀的金属表面上不存

在腐蚀电池(见腐蚀电池),金属材料各部位之间也无电子转移。化学腐蚀通常符合化学动力学的基本规律,表现为均匀腐蚀形态(见腐蚀形态)。

化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 指用化学氧化剂氧化水中有机污染物时所需的氧量。化学需氧量愈高,表示水中有机污染物愈多。目前常用的氧化剂主要是重铬酸钾和高锰酸钾。如果水中有机质的组成相对稳定,那么化学需氧量和生化需氧量(见“生化需氧量”)之间有一定的比例关系。一般说,重铬酸钾化学需氧量与第一阶段生化需氧量(见“生化需氧量”)之差,可以大略地表示不能被微生物分解的有机物量(以高锰酸钾作氧化剂时,测得的值简称需氧量)。

化学需氧量是常用的评价水质的重要指标。日本规定河水的化学需氧量不能高于3ppm,这相当于河流本身的自净能力。而以2ppm, 3ppm⁺和8ppm作为海水的相应分级指标。

化学需氧量具有分析快,存在有毒物质也可以进行分析的优点,但是不能反映有机污染物在水中降解的实际情况。水中有机物主要是靠生物降解。人们一般常将化学需氧量与生化需氧量、氮、磷等一起作为参数,来判断水域的有机污染程度,譬如对发生赤潮水域的水质分析。

化学键 (chemical bond)

十九世纪初到十九世纪中叶逐步形成的,关于分子或原子团中原子间相互吸引而连结起来的一个概念。分子结构理论提出后,开始用短线来表示化学键。二十世纪电子理论出现后化学键表示分子或原子团中,或原子在形成原子团时,各原子间因电子配合关系而产生的相互结合,键形成时所放出的能量,或键断裂时所吸收的能量称之为键能,

一般约为几个电子伏特(即每摩尔键几十千焦)。化学键通常可分为离子键和共价键两种基本类型。但也有将金属键列入而分为三种基本类型的。

反冲作用 (recoil) 当放射性原子衰变时,子体原子的动量与母体原子的动量是大小相等、方向相反的。这时,子体受到了母体的反冲,或当非放射性物质受高速粒子轰击时,由于它们发生了核反应,生成的放射性离子因获得足够的反冲能而离开母体(有时反冲能小于化学键能时,则子体不能离开母体),这种作用即为反冲作用。因受反冲作用的子体原子叫做反冲原子。

当放射性衰变时,反冲作用是一个普遍现象。海洋中铀系衰变时,为什么 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性活度之比不平衡,其中一种解释就是铀系母体衰变时,因反冲作用使反冲原子 ^{234}U 离开母体,再从不同途径进入海水,从而使海水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性活度之比出现过剩,发生不平衡现象。

利用反冲作用(反冲能要大于化学键能)还可以分离浓集某些放射性核素。

反冲原子 (recoil atom)

见反冲作用。

反向溶出伏安法 (inverse stripping voltammetry)

见阳极溶出伏安法。

反异构 (anteiso-acid) 又称反异构酸或反异式酸。链的一端具有仲丁基结构($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$)或脂肪链



例数第三个碳原子上连有甲基支链的脂肪酸。即 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_n\text{COOH}$ 。



为海水、海洋生物和细菌、沉积类脂物

中的一种微量组分。典型的如12-甲基十四烷酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{11}\text{COOH}$ 。



细菌中反异构的含量高于其他生物,例如反异- C_{15} 酸和反异- C_{17} 酸都是细菌中的优势酸。因此可根据脂肪酸中反异构的相对含量,以分析海洋沉积、颗粒物和海水中细菌活力的大小。

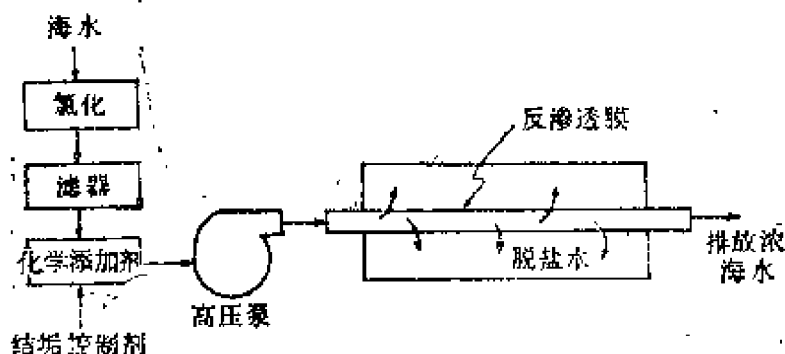
反应机理 (mechanism of reactions) 亦称反应历程。一般的化学反应由若干个中间步骤联系在一起所组成,这种联系在一起中间步骤称为该化学反应的机理。在不同条件下,相同的化学反应可以有不同的反应机理。了解反应机理可以深入掌握反应的内在规律。

反应速度常数 (reaction rate constant)

见质量作用定律。

反渗透法 (reverse osmosis process) 一种海水淡化方法。基本原理如图所示,利用机械压力作用于海水,强使海水中的淡水通过特制的半透膜(又称反渗透膜),而把溶解盐阻留在浓海水一侧,从而达到淡化目的。该法实质上是渗透过程的逆过程,故称反渗透法。

25℃海水的渗透压约为23—25大气压。外加的操作压力必须高于渗透压(例如100大气压),反渗透才能进行。在通常的压力范围内,反渗透膜的透水通量与操作压力近似成正比关系。反渗透膜是该法的核心组件,实用反渗透膜应有良好的透水通量和脱盐率,以及较高的机械强度和化学稳定性。目前研究较多的反渗透膜是由醋酸纤维素或芳香族聚酰胺等高分子材料,用特定的方法制得。渗透膜的透水机制和脱盐机制尚未充分确定,可能与水和盐在膜中迁



移速率的差别有关,或者由于有机高聚物-水-盐体系的平衡分布所造成。反渗透法的装置形式主要有板框式、管式、卷板式和中空纤维管式四种,以卷板式和中空纤维管式为最普遍。使海水一次通过反渗透膜即得淡水者称为一级流程。该流程的操作压力一般为90—100大气压,反渗透膜的脱盐率在98.5%以上。使海水通过第一个装置,脱除大约90%的盐分,然后再通过第二个装置淡化至淡水标准,这种流程称为二级流程。该流程要求反渗透膜的脱盐率在90—95%之间,操作压力也相应较低。

反渗透法海水淡化的设备简单,容易操作。由于过程无相变,能量消耗低(仅为蒸馏法的四分之一左右),因此自六十年代作为一种新型的海水淡化方法出现以后,即迅速发展成为实用方法。目前的最大装置容量达12000吨/天。除海水淡化之外,反渗透法还用于苦咸水淡化、工业污水净化和食品、医药的浓缩等。

反渗透膜 (reverse osmosis membrane) 是一类具有不带电荷的亲水性基团的膜,能允许溶剂或水透过,而不允许溶质或离子透过,即能显示出半透性的膜。

对用于海水淡化的反渗透膜性能要求:

- (1) 具有较高的选择透过性,脱盐能力大。
- (2) 具有较高的水渗透性,透水流量

大。

- (3) 具有较大的机械强度,在一定压力和拉力下,不致发生形变和裂纹;
- (4) 结构均匀一致,能抗压、耐温、耐水解、耐生物分解和耐辐射;
- (5) 具有较长时间的性能稳定性,成本较低。

反渗透膜按应用对象可分为海水淡化用的海水膜、咸水淡化用的咸水膜及用于废水处理、分离提纯等特定过程的膜;按形状可分为平板状、中空纤维状膜;按结构形态可分为多孔性和致密性结构膜,或对称性(均匀性)和不对称性(各向异性)结构膜;按成膜材料可分为有机和无机高聚物膜等。多数半透膜为固态,但也有液体半透膜。目前应用于海水和咸水淡化的半透膜,主要是醋酸纤维素膜(简称CA膜)和芳香族聚酰胺膜。

反离子 (counter ions)

见双电层。

双电层 (electro-double layer) 在两种不同物体的界面上,正负电荷分别排列而形成的两个电层。在海洋化学上经常涉及固体与溶液的接触问题。在这种情况下,固体表面上带一种电荷,称为表面电荷(见表面电荷),与固体表面接触的溶液层带上了另一种符号的电荷。

由于静电吸引作用和热运动两种原因,

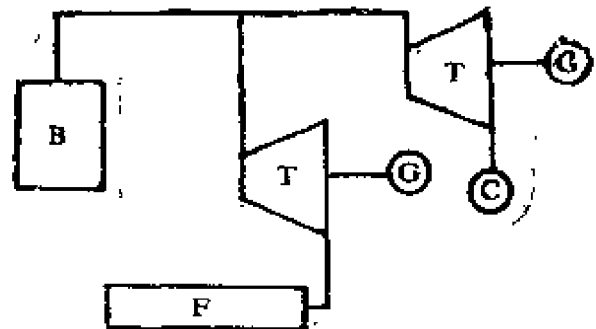
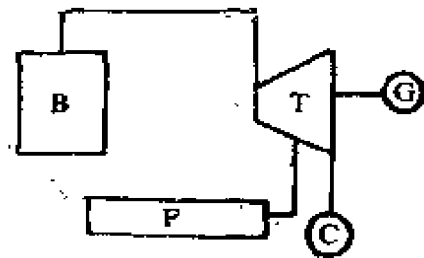
应的结果,在溶液一侧与固体表面电荷相反的离子只有一部分紧密地靠近固体表面(距离约为一个离子的厚度),另一部分离子距固体表面远一些,一直分散到本体溶液中。因此,溶液的一侧电层实际上包括了与固体表面接触的紧密层和水相中靠近固体表面的扩散层两部分。当固体与液体发生相对移动时,紧密层中的离子与固体不可分割地相互联系在一起,而扩散层中的离子则或多或少会为液体所带走。紧密层也叫斯特恩层,扩散层也叫古依层。

上述为最简单的双电层模型,其中包括两个电荷区,即表面电荷区和古依层电荷区(后者包括斯特恩层的电荷)。古依层(包括斯特恩层)中的反离子完全是水合的,这些离子到固体表面的距离不能小于水合离子的半径。

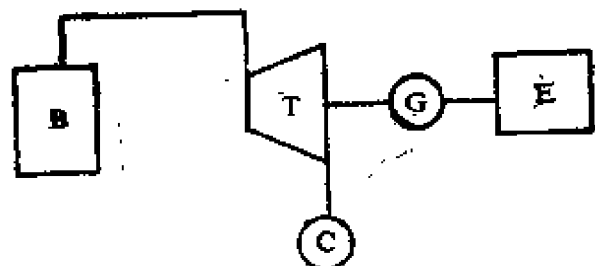
如果在固体表面上发生特性吸附(见吸附作用),那么双电层就由三个电荷区组成,这就是表面电荷区、特性吸附电荷区和古依层电荷区。特性吸附电荷区比古依层电荷区更靠近固体表面,因为特性吸附的离子与固体表面作用更强烈,可能排斥掉一部分或全部水合水。

双重目的淡化厂 (dual purpose desalting plant) 广义上指海水淡化与另一种企业所组成的联合工厂;狭义上主要指海水淡化与热站发电(火力发电或原子能发电)联合的双重目的或双重效用的工厂。根据能量条件,淡化方法和水电使用要求不同,双重目的工厂有多种联合形式。如图为蒸汽轮机发电-多级闪急蒸馏法海水淡化联合和发电-电渗析法海水淡化联合的流程示意图。

双重目的的联合厂可充分利用电站的废热或剩余电力生产淡水,从而提高装置和设备利用率,降低淡化水的成



蒸汽轮机发电—多级闪急蒸馏组合
B——锅炉或原子能锅炉, T——涡轮机, G——发电机, C——冷凝器
F——闪急蒸馏。



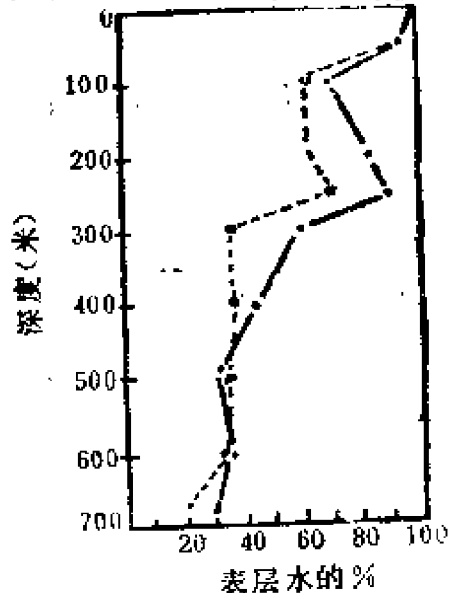
发电—电渗析组合
B——锅炉, T——涡轮机, G——发电机, C——冷凝器, E——电渗析装置。

本,是大型海水淡化厂的发展方向之一。

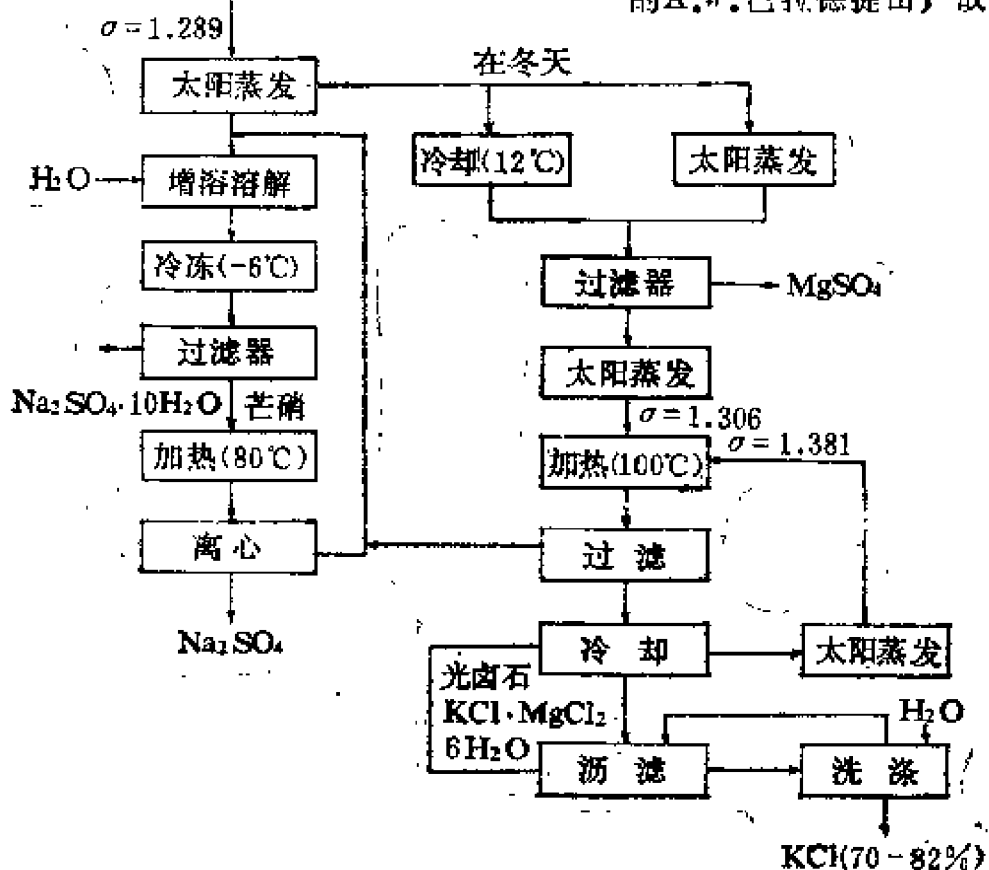
双箱模型 (two-box model) 一般在海洋100-1000米层中有温跃层存在,据此可把整个海洋分成二部分,即表层和深层。表层直到100米左右,吸收阳光,水温较高,生物生产活跃。深层水则较冷。在温跃层,水温急速变化,海水密度随深度而增加,因此表层水与深层水之间的混合受阻。同时认为表层和深层本身各自得到充分地混合。

这样就可以用两个长方形表示海洋，这就是双箱模型。

显然，实际海洋中与此简化的模型相差很远。例如在两极附近，海洋温跃层上升到表面。虽然在极区阳光也照到



用改进的三棱法从海水中回收钾盐流程图
海盐苦卤



冷水部分，但极地的这种“露出”区域十分小，而且全年大部分时间里没有阳光。有阳光时，又被覆盖的冰所阻隔。

将海洋这样大大简化，有助于对海洋的基本过程进行定量研究。

为了利用双箱模型讨论海洋中物质的收支，一般还要作进一步的简化。例如假设元素进入海洋的唯一途径是河流，而忽略其他的进入方式。假设溶解盐类从海洋中迁出也仅有一种去路，即由生物生成颗粒沉降到海底。此外，在此模型中，还假设海洋的运动是稳态的，即任何元素输入海洋和自海洋迁出的速率，以及输入表(深)层海水和自表(深)层海水迁出的速率，在相当长时间内都保持恒定。就是说，海洋中任一点的浓度都不会随时间而改变。

巴拉德法 (Balard process)

一种由苦卤提钾的方法。1850年由法国的A.J.巴拉德提出，故得名。他用分

步结晶的方法,除了生产氯化钾以外,还生产硫酸钠和氯化镁,后来此法有所改进,其流程如图所示。把苦卤蒸发,经冷冻、过滤得到芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),再经加热和离心就得到 Na_2SO_4 。另一方面把苦卤冷却(12°C)和蒸发、过滤就得 MgSO_4 。让分出镁盐剩下的母液

继续蒸发(密度到1.306),经加热(100°C)、过滤、冷却就得到不纯的光卤石,经过滤和洗涤就得到固体 KCl 。

上述方法是由苦卤回收钾的典型方法之一。在加利福尼亚、撒丁岛、日本和印度都有应用。

5画

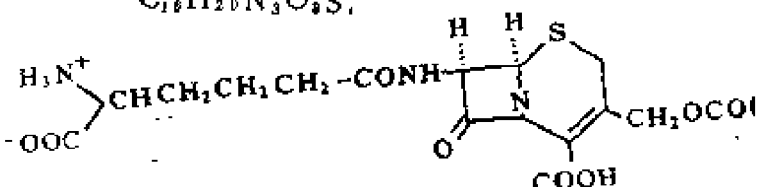
汉森pH标度 (Hanssen pH-scale) 1973年以前,一般采用无限稀的活度标度。按此标度,当氢离子在纯水中的浓度 C_{H^+} 接近0时,氢离子的活度系数(见活度系数) $f_{\text{H}^+} = a_{\text{H}^+}/C_{\text{H}^+}$ (a_{H^+} 为氢离子活度)接近1。

1973年汉森提出一个新的pH标度,此标度不是建立在纯水的基础上,而是用简易的人工海水配制标准缓冲溶液(见海水标准缓冲溶液)。按此标度,在 H^+ 总浓度与自由 H^+ 的浓度比值保持不变的浓度范围内,当其中 H^+ 浓度接近于0时,其活度系数 $f_{\text{H}^+} = a_{\text{H}^+}/C_{\text{H}^+}$ 接近1。这种标度的优点是在一个大的范围内, f_{H^+} 几乎都等1。经验表明,在实验误差范围内,被测离子的活度就等于其浓度。这就意味着,按此标度用测量电动势的方法,很容易测得氢离子的活度,因为电池电动势,可以用已知 H^+ 浓度的溶液进行校准。

汉森pH标度的缺点是,它所用的缓冲溶液对温度颇为灵敏,并且还必须使缓冲溶液的盐度与被试溶液的盐度相类似。

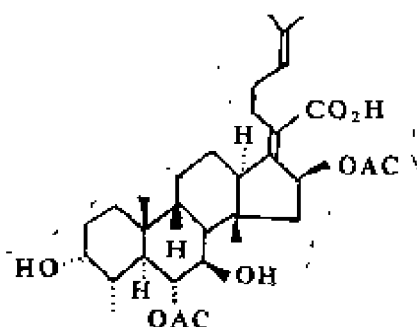
头孢菌素C (cephalosporin C)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$



一种抗菌素。最初从地中海沿岸海水中的顶头孢霉(*Cephalosporium acremonium*)培养液中分离得到。钠盐含2个结晶水,单斜晶系。 $[\alpha]_D^{25} + 103^\circ$ 。紫外最大吸收带260nm。在pH2.5时稳定,但pH12时迅速失去活性。对许多革兰氏阳性和阴性细菌均有活性。

头孢菌素P₁ (cephalosporin P₁)



一种去甲基三萜类抗菌物质。针状结晶。熔点 147°C 。 $[\alpha]_D^{25} + 28^\circ$ 。易溶于大多数有机溶剂;难溶于水和石油醚。对

热不稳定。最初从地中海撒丁的污水口附近水中的头孢霉菌 (*Cephalosporium* sp.) 中分离得到。

主要成分 (major constituents) 指溶解在海水中含量大于1毫克千克的11种化学成分, 包括 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Sr^{2+} 5种阳离子, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- (CO_3^{2-})、 Br^- 和 F^- 5种阴离子, 以及主要以分子形式存在于海水中的 H_3BO_3 , 与这些

成分相应的元素称为常量元素。这些成分的总量占海水中所有溶解成分总和的99.9%以上。海水中硅含量也大于1毫克/千克, 由于其含量受生物影响很大, 习惯上不把硅当作主要成分。

海水主要成分的来源有两个, 一是地球表面岩石的风化产物, 通过河流进入海洋, 另一是火山喷发物。由洋底的裂缝喷射而进入海水的高温高盐水, 也可能是其来源之一。

海水主要成分的平均含量见表。表

海水主要溶解成分 ($S=35$)

主要成分	主要存在形式	氯度比值	含量(克/千克)	逗留时间(年)
Na^+	Na^+	0.5556	10.76	5.0×10^7
Mg^{2+}	Mg^{2+}	0.08880	1.294	1.0×10^7
Ca^{2+}	Ca^{2+}	0.02125	0.4117	7.9×10^5
K^+	K^+	0.02060	0.3991	5.0×10^6
Sr^{2+}	Sr^{2+}	0.00040	0.0077	4.0×10^6
Cl^-	Cl^-	0.99894	19.35	1×10^8
SO_4^{2-}	SO_4^{2-} 、 NaSO_4^-	0.1400	2.712	7.9×10^6
HCO_3^-	HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2	0.00735	0.142	7.9×10^4
Br^-	Br^-	0.00347	0.0672	1×10^8
F^-	F^- 、 MgF^+	0.000067	0.00130	5.0×10^5
H_3BO_3	B(OH)_3 、 B(OH)_4^-	0.00132	0.0256	1.0×10^7

中还列出了氯度比值 (参见氯度比值) 和逗留时间 (参见逗留时间)。逗留时间的长短标志着元素在海洋中的稳定性, 主要成分都是逗留时间长的元素, 说明其化学性质稳定, 在海洋中的变化是微小的。海水主要成分另一特性是它们含量间只有恒比关系 (参见海水组成恒定性), 基于上述原因, 这些成分又称为保守成分。

主要成分在海水中不仅以自由离子形式存在, 还会由于络合作用形成各种离子对。(见海水组成的热力学模型)。这对海水的某些化学和物理性质有一定影响, 如 CaCO_3 在海水中具有较高的溶解度; MgSO_4 离子对会对声波有较强的吸收等。

海水主要成分的含量及其变化情况, 是海洋科学各个分支学科进行理论

及应用研究的基本资料。

主控变量 (master variables)

在水溶液中, 质子交换过程 (即酸碱过程) 和电子交换过程 (即氧化还原过程) 最为重要。例如元素处于平衡态时的存在形式, 主要由这些过程来控制。描述这些过程的变量 pH、pE 和 pX (分别为氢离子、电子和参与反应物质的浓度 x 的负对数) 叫主控变量。在海洋化学中用这些变量进行平衡计算或图解。

参看 pH 和 pE。

兰 米 尔 等 温 式 (Langmuir isotherm)

I. 兰 米 尔 在 研 究 低 压 下 气 体 在 金 属 上 的 吸 附 时, 根 据 实 验 数 据 发 现 了 一 些 规 律 性, 然 后 他 又 从 动 力 学 的 观 点 提 出 一 个 公 式 表 示 这 种 规 律 性。这 个 公 式 是 在 等 温 平 衡 下 导 出 的, 故 称 为 兰 米 尔 等 温 式:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

式中 θ 为覆盖率, 即吸附物所占据的面积与吸附剂总表面积之比, P 为吸附达平衡时气体的压力, b 为常数。

兰 米 尔 等 温 式 起 初 用 于 气 体 的 吸 附, 后 来 又 推 广 用 于 从 溶 液 的 吸 附, 因 此 它 也 用 来 讨 论 从 海 水 中 吸 附 的 现 象。

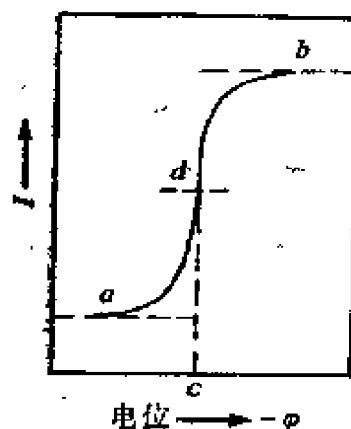
半水石膏 (hemihydrate of gypsum)

见石膏。

半波电势 (half wave potential)

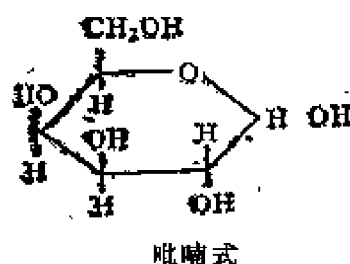
在极谱分析 (见极谱法) 中, 测得的电流-滴汞电极电势曲线称为极谱波 (见图)。波中间所对应的电势 e 称为半波电势。其数值大小由电极上起作用的离子, 即电活性离子的性质来决定。各种电活性离子均有其特殊的半波电势数值。因此由半波电势可以决定溶液中有哪一些离子。这就是极谱分析的定义基础。

定性基础。

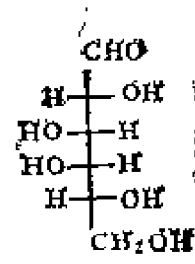


半乳糖 (galactose) $C_6H_{12}O_6$

一般指 D-半乳糖。



吡喃式



醛式

乳糖、棉子糖、水苏糖、半乳聚糖的水解产物, 作为果胶、树胶和胶浆以及一些黄酮苷和花色苷的组分而存在于许多植物中, 也是动物脑髓的重要物质之一。石花菜胶 (即琼脂) 主要成分就是半乳糖衍生物的聚合物。无色晶体。有旋光活性和变旋现象。从水溶液中结晶者含一分子结晶水, 棱柱体或针状体, 熔点 $118-120^{\circ}\text{C}$; 从乙醇溶液中结晶者为片状体, 熔点 $165-168^{\circ}\text{C}$ 。溶于水和乙醇。微溶于甘油。为海洋浮游生物中含量最多的糖, 在海水和悬浮物中以游离糖和结合糖的形式存在。在天然海水中的浓度一般为微克/升级。也是海洋沉积物中的一种优势糖。

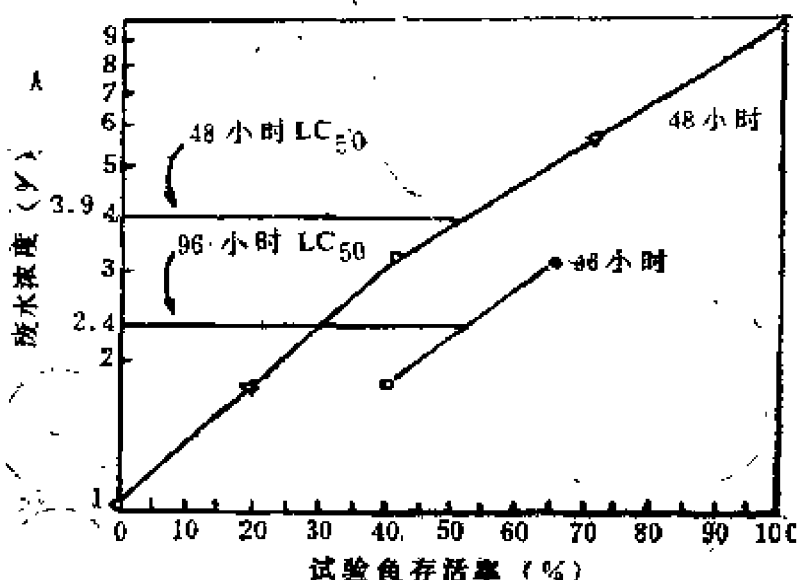
半衰期 (half-life) 在放射性衰变过程中, 放射性核素的质量减少到原有质量一半所需的时间, 称为半衰期。半衰期是放射性核素的一个特性常数, 它基本上不随外界条件的变化和核素所处形态 (游离态还是化合态) 的不同而改变。放射性核素的半衰期长短差别很大, 例如 ^{144}Nd 的半衰期长达 5×10^{15} 年, 而 ^{212}Po 的半衰期仅为 3.0×10^{-7} 秒。近年来测的 ^{187}Re 的 γ 衰变半衰期只有 1.0×10^{-11} 秒, 还有许多放射性核素的半衰期更短以至现在还无法测定。

半致死浓度 (median lethal concentration) 在急性毒性试验中, 使受试水生动物半数死亡的毒物浓度, 用 LC_{50} 表示。由于毒物的致死效应与受试动物接触时间有密切关系, 因此, 当用 LC_{50} 表示急性毒性时还必须标明接触时间, 如24小时 LC_{50} , 48小时 LC_{50} 等。

由于以 LC_{50} 表示经毒物短期接触的致死毒性比较明确, 所以自七十年代中期以来, LC_{50} 已成为衡量污染物对水生生物毒性大小的主要指标。在比较各种污染物的毒性, 不同种或不同发育阶段的动物对污染物的敏感性, 以及环境因素对毒性的影响等方面的研究中, 都以 LC_{50} 为依据。

LC_{50} 的计算方法, 通常采用直线内插法, 即根据不同接触时间, 以及在等对数间距的各个试验浓度下测试动物的死亡率, 求出不同接触时间内的 LC_{50} 值。计算时必须要有使受试动物存活半数以上和半数以下的各种试验浓度。根据毒物或废水试验浓度和受试动物的死亡率, 用半对数纸作图, 将死亡率大于

50%和小于50%的两个浓度划一直线, 在死亡率50%处划一与横坐标平行的线与浓度坐标相连, 即可求出不同接触时间的 LC_{50} 。如图所示。



计算 LC_{50} 的直线内插法

增加试验次数和缩小试验浓度间距, 可增加 LC_{50} 的精确度。运用图解法 (Litchfield and wilcoxon 法), 可计算出 LC_{50} 值的可信限, 从而估计出使动物总体死亡50%的毒物浓度范围。

半胱氨酸 (cysteine)

$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 即巯基丙氨酸。一种含硫氨基酸。L-半胱氨酸存在于多种蛋白质中。可由蛋白质 (如人发) 用盐酸水解, 再以氧化铜处理, 以硫化氢分解而得。也可由L-胱氨酸降解而得。无色晶体。熔点 178°C 。溶于水 and 乙醇, 不溶于乙醚、丙酮、乙酸乙酯、苯、二硫化碳和四氯化碳等有机溶剂。在中性或微碱性溶液中能被空气氧化为胱氨酸。 $[\alpha]_D^{25} - 16.5^\circ$ (水)。为海洋浮游生物、海水、颗粒物中含量较低的一种氨基酸。

半透膜 (semipermeable mem-

brane) 只容许某种混合物(溶液、混合气体)中的一些物质透过,而不容许另一些物质透过的薄膜。例如动物的膀胱容许水透过而不容许酒精透过,灼烧的钨或铂容许氢分子透过而不容许氦、氮等分子透过。灼热的钨、膀胱以及动植物细胞的细胞膜都是半透膜。不同的半透膜的半透性不同,而且同一半透膜在不同条件下,半透性也可以不同。人工制造的半透膜很多,在海水资源利用方面常常用到具有各种性能的半透膜。

半微量分析 (semimicro analysis) 一般指试样重量为10—100毫克的化学分析方法。分为半微量定性分析和半微量定量分析。前者采用微量分析的点滴反应和显微结晶反应;后者常借重量、容量、仪器等分析方法测定未知物的组成。具有微量分析的优点(试样及试剂用量少),且操作较便利。

平均表观当量压缩率 (mean apparent equivalent compressibility)

见表观当量压缩率。

平均表观当量体积 (mean apparent equivalent volume)

见表观当量体积。

平均表观摩尔体积 (mean apparent molar volume)

见电解质的表观摩尔体积。

平均活度系数 (mean activity coefficient) 在电解质(化学式为 $M_{\nu+}A_{\nu-}$)溶液中若存在 ν_+ 个正离子 M^{z+} ,就必有 ν_- 个负离子 A^{z-} , Z_+ 和 Z_- 是正负离子的价数。若用 μ_+ 和 μ_- 代表正负离子的化学势(见化学势) a_+ 、 a_- 代表正负离子的活度(见活度)则

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_-$$

式中 μ_+° 和 μ_-° 分别为正负离子活度为1时的化学势。 a_+ 和 a_- 为单独一种离子的

活度,它们又可以写成

$$a_+ = \nu_+ m_+, \quad a_- = \nu_- m_-$$

式中 ν_+ 和 ν_- 为单独正负离子的活度系数, m_+ 和 m_- 为离子的浓度。

单独离子的活度和活度系数目前还没有严格的方法可以测定,而电解质离子的平均活度 a_{\pm} 和平均活度系数 ν_{\pm} 是可以测定的。它们的定义分别是:

$$a_{\pm} = \nu \sqrt{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}$$

$$\nu_{\pm} = \nu \sqrt{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$$

式中 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 。

当溶液中电解质浓度减小时,活度系数小于1并接近1,因为此时离子之间的相互作用小,而接近理想状态。电解质浓度增加时,活度系数逐渐变小,这是由于离子之间的相互作用加强引起的。当浓度继续增加活度系数逐渐增加,甚至大于1,这可以归结于离子的水合(见离子的水合)作用。离子结合一部分水分子,这样溶液的实际浓度就要增加,导致活度系数变大。

一般认为活度系数与离子强度(见离子强度和德拜-休克尔理论)有关。

平均离子活度系数 (mean-ion activity coefficient)

见平均活度系数。

平均偏差 (average deviation)

见误差。

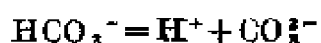
平板取样法 (plate sampling method) 一种自水表面收集膜层样品的方法。其原理远在三十年代就被用于自水表面分离有机单分子层。例如在分散有硬脂酸钡单分子层的水中,垂直浸入一小块用亲水材料制成的平板(例如玻璃板),以其极缓慢的速度自水中取出平板时,单分子膜即粘着于平板表面上,硬脂酸钡的亲水基团贴于平板表面,疏水的烃链指向板外。

平板法于七十年代开始用于收集天

然表面膜。G.W.哈维和L.A.伯泽尔(1972)用一块厚为0.4厘米的玻璃板(20×20厘米)取样,以20厘米/秒的速度自水中移出平板。用一氯丁橡胶刮刀从玻璃板的两面刮下膜层。由于玻璃板的尺寸和移动速度较大,取得表面层的厚度约为60—100微米。但很容易从玻璃板上刮下来。操作简单、方便。

平衡常数 (equilibrium constant) 当一个可逆反应达到平衡时,生成物浓度或分压的乘积与反应物浓度或分压的乘积之比,叫平衡常数。平衡常数越大,表示体系达到平衡后,反应向右完成的程度越大。对理想溶液或理想气体,该常数只随温度和压力而改变,与浓度或分压无关。但对实际溶液和实际气体来说,此“常数”不但与温度、压力有关,而且还随浓度或分压而变化。如果此时把浓度或分压改成活度(即校正浓度或有效浓度)或逸度(校正分压或有效分压),则此常数就与浓度或分压无关。

部分用浓度、分压,部分用活度或逸度表示的平衡常数叫表观平衡常数。全部用活度或逸度表示的叫热力学平衡常数。例如对海水中 HCO_3^- 的解离反应:



其热力学平衡常数为:

$$K(\text{热}) = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}$$

而

$$K' = \frac{a_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}}$$

为表观平衡常数。

平衡常数的种类很多,如溶度积常数、解离常数、络合物稳定常数、络合常数等等。

原则上,这两类平衡常数都可以用,但在海洋化学上常用表观平衡常

数,这是因为经常要根据常规的分析结果计算各种浓度数据,而在一定温度和盐度范围,表观平衡常数的数值就能满足这种实际需要。表观平衡常数不仅是离子强度(或盐度)的函数,而且还与离子组成有关,因此公布的表观平衡常数的应用范围要受到限制,这是它的缺点。

示踪原子 (tracer) 也称示踪剂

是一些通过探测仪器等容易辨认的原子,并从其运动和变化,可以了解其他不易或不能辨认的物质运动和变化规律。示踪原子分为放射性示踪原子和稳定示踪原子两大类,前者由于具有放射性的特性易被探测仪器发现,并能定量地测定;后者由于它的原子的特征质量,能用质谱仪测定而达到辨认原子的目的,但比较复杂,应用受到限制。由于前者较为简单,因此,应用很广泛,经常用于化学、医学、生物、海洋学及工农业等各个领域中。

正构烷烃 (normal alkane)

又称正链烷烃、直链烷烃或正烷烃。无支链的饱和开链烃。其组成符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。为海洋天然烃和石油烃的重要组成部分之一。难溶于水;比重 <1 。化学性质比较稳定。以微量存在于海洋生物、海水和海洋沉积物中。可来源于海洋生物的现场合成、石油污染、陆地植物代谢物的输入和沉积有机物质的成岩过程。不同来源的正构烷烃分布各有特征:石油正构烷烃的分子组成很复杂,分子量分布较宽(在 C_{10} — C_{30} 之间),奇偶碳链的丰度比值约为1;陆源高等植物的正构烷烃主要是 C_{25} — C_{35} 间的高分子量烃,有明显的奇碳优势,以 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 、 C_{33} 烃含量最多;海洋浮游植物、底栖藻和细菌等则常以一种或两种奇碳烃占优势,最常见的是 C_{17} 、 C_{19} 。

烃,有时为 C_{21} 烃。这些分布特征可用于确定被分析的海洋试样中烃的来源,对海洋石油污染的监测和有机地球化学的研究具有重要意义。

正构烷烃可用5 Å分子筛吸附法或用形成尿素加合物的方法自总烃级分中分出,用气相色谱法分析。

正链烷醇 (n-alkanoic alcohol)

无支链的饱和脂肪醇。通式为 $CH_3(CH_2)_nOH$ 。天然存在的多为高级醇。通常与高级脂肪酸结合为酯的形式存在于植物和动物蜡中。大多数含偶数碳原子。海水和海洋生物中以 C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} 的醇为常见,最有代表性的为正十六烷醇 $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ 。在海洋沉积物中则存在 C_{12} — C_{20} 范围的广谱分布,有显著的偶碳优势,最大值一般在 C_{22} , C_{24} 或 C_{26} 处。说明具有陆地来源,因 C_{22} — C_{26} 的正链烷醇为陆地高等植物蜡的特征组分。

正链烯烃 (normal alkene)

又称直链烯烃。无支链的链烯烃。分为单烯烃、二烯烃和多烯烃。存在于许多海洋浮游植物、底栖藻和海洋细菌中,并在海水、海洋表层沉积物和某些浮游动物中检出。海洋生物的正链烯烃以奇碳数单烯烃和多烯烃为最普遍,最有代表性的如顺-廿一碳六烯-3,6,9,12,15,18,十七碳烯-7, $n-C_{17:16}$, $n-C_{21:10}$, $n-C_{21:12}$ 和 $n-C_{17:12}$ 等。

链烯烃为海洋生物的特征烃。除某些石油加工产品之外,原油中一般不含链烯烃,因此可用以区分海洋样品中烃的来源。

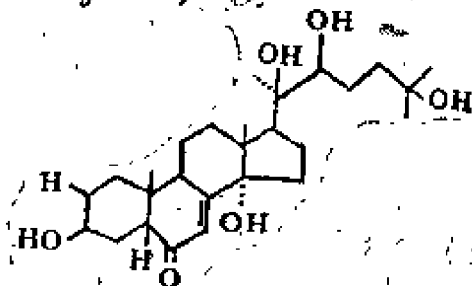
24-去氢胆固醇 (desmosterol)

$C_{27}H_{44}O$



又称链甾醇。无色晶体。熔点 $121^{\circ}C$ 。不溶于水,易溶于氯仿、苯等有机溶剂。有旋光活性, $[\alpha]_D -41^{\circ}$ 。为海洋红藻中的一种优势甾醇。

2-去氧甲壳蛻皮激素 (2-deoxy-mustecdysone)



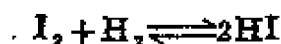
一种甲壳动物蛻皮变态激素。分子式 $C_{27}H_{44}O_6$ 。结构上属于甲壳蛻皮激素的脱羟衍生物(见甲壳蛻皮激素)。从海洋龙虾 *Homarus lalandei* 中分离得到。

去硝化作用 (denitrification)

见脱氮作用。

可逆反应 (reversible reaction)

在一定条件下,可向生成物方向进行,同时又可向反应物方向进行的化学反应。例如,碘蒸气和氢在密闭器中加热化合,醇和酸的酯化,都是可逆反应:



可逆电池 (reversible cell)

电池放电时,电池中所起化学反应能循可逆过程进行者。一般标准电池都是可逆电池。

可逆过程 (reversible process)

某体系经过某一过程,由状态(1)变到状态(2)之后,如果能使体系和环境都完全复原(即体系回到原来的状态,同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响),则原来的过程就称为可

逆过程。反之,如果用任何方法都不可能使体系和环境完全复原,则称为不可逆过程。

不能把不可逆过程理解为根本不能向相反的方向进行,一个不可逆过程发生后,也可以使体系恢复原态,但当体系回到原来的状态后,环境必定发生了某些变化。例如环境失去功,而得到了热。

可逆过程有如下特点:

(1)可逆过程是以无限小的变化进行的,整个过程由一连串非常接近于平衡的状态所构成。整个过程进行的速度是无限慢的。

(2)在反向的过程中,用同样的手续,循着原来过程的逆过程,可以使体系和环境都完全恢复到原来的状态。

(3)在可逆膨胀过程中体系做最大功,在可逆压缩过程中环境对体系做最小功。

可逆过程是一种理想的过程,科学的抽象,客观世界中并不真正存在可逆过程,实际过程只能无限地趋近于它。一些重要的热力学函数的增量,只有通过可逆过程才能求得。

可逆波 (reversible wave)

在极谱分析中,如电极反应的速度相对于扩散速度来说是非常之快,则整个过程只决定于扩散过程。人们把只由扩散过程控制的极谱波称为可逆波。如整个电极过程为电极反应速度所控制,或者同时受电极反应以及扩散两种过程所控制,则把同时受电极反应控制的极谱波称为不可逆波。也就是在不可逆波中除浓差极化外,还存在电化学极化(见电化学极化)。

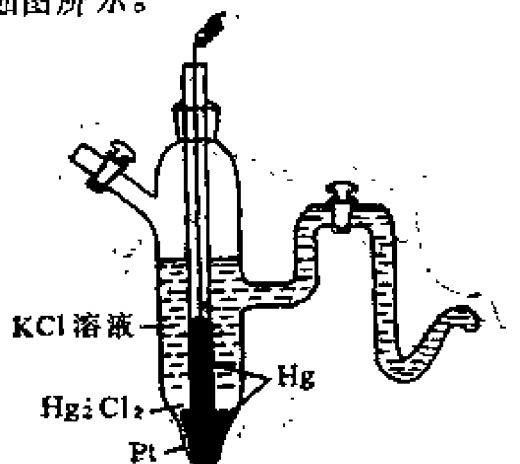
可靠性 (reliability) 分析结果的可信程度。在海水分析中,痕量的金属离子、非金属离子及有机物的分析可靠性,常常因样品污染、吸附及海水的复杂性而受到限制。

α -丙氨酸 (α -alanine) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。一种中性氨基酸。L-丙氨酸几乎存在于一切蛋白质中。无色晶体。熔点 297°C (分解)。具甜味。易溶于水。 $[\alpha]_D^{20} + 2.7^\circ(\text{水}), +14.47^\circ(\text{盐酸溶液})$ 。为海洋浮游生物中的一种优势氨基酸,在海水的溶解氨基酸中含量较高。也存在于海水的颗粒有机物和沉积物中。在海水中以游离和结合状态存在。

丙烯酸 (acrylic acid) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 一种不饱和羧酸。刺激性液体。沸点 141°C 。极易溶于水。对革兰氏阳性和阴性细菌有广谱的抗菌作用。对人体毒性很小。作为许多单细胞和多细胞海藻的一种代谢产物存在,广泛分布于红藻、褐藻、绿藻和许多其他浮游植物,例如蓝藻类棕囊藻 (*Phaeocystis pouchetii*) 含量达0.38% (湿重) 或7.4% (干重)。

甘汞电极 (calomel electrode)

常用的一种参考电极。由汞、氯化亚汞,和一定浓度的氯化钾溶液所组成。结构如图所示。

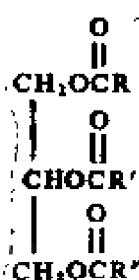


其电极反应为:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{液}) + 2\text{Cl}^-(\text{溶液})$ 常用的KCl溶液的浓度有0.1N、1.0N和饱和溶液三种。

甘汞电极的电极电势稳定, 易于制备。很适用于海水电分析化学。

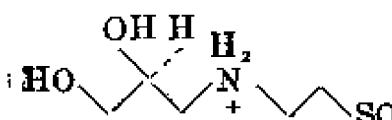
甘油三酸酯 (triglyceride) 又称三酸甘油酯。一般指甘油($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$)分子中的三个羟基与三个脂肪酸分子结合形成的酯。通式为:



高级脂肪酸的甘油酯为天然油脂的主要成分。如甘油三油酸酯、甘油三软脂酸酯、甘油三硬脂酸酯等。为中性物质。不溶于水, 易溶于有机溶剂。能发生水解而生成甘油和脂肪酸。

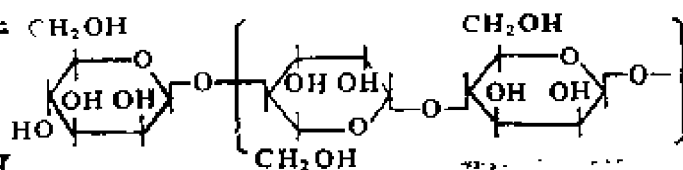
为海洋浮游植物中最丰富的类脂化合物, 在生物体内行使能量贮存和浮力控制的作用, 作为热绝缘物或机械绝缘物。也存在于海水的溶解物和颗粒物中, 水解后生成甘油和脂肪酸。

甘油基牛胆酸 (glyceryltaurine)

 一种藻类氨基酸。分子式 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$, 熔点 $163.5-164.5^\circ\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} -21^\circ$ (水)。化学结构为 $\text{N}-(2,3\text{-二羟基-}n\text{-丙基})$ 牛胆酸。从红藻类杉藻 (*Gigartina leptorhynchos*) 提取而得。

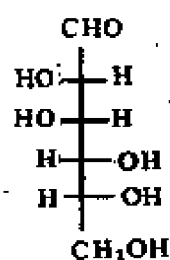
甘氨酸 (glycine) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。又称氨基醋酸。一种中性氨基酸。也是结构最简单的氨基酸。无色晶体。有甜味。熔点 $232-236^\circ\text{C}$ (分解)。比重 1.1607。溶于水, 不溶于乙醇和乙醚。能与盐酸作用生成盐酸盐。广泛存在于蛋白质中。为海洋生物中的一种优势氨基酸。以游离和结合形式存在于海水、颗粒物和沉积物中。

甘露聚糖 (mannan) 又称甘露糖胶。一种以甘露糖为主要成分组成的多



糖的总称。在植物界分布很广泛。化学组成、结构和性质因植物种类而有所差异, 有的仅由甘露糖组成; 有的则还含半乳糖和葡萄糖等单糖成分。海洋红藻类的脐形紫菜 (*Porphyra umbilicalis*) 细胞壁含有甘露聚糖, 用热水和稀碱洗涤, 用 20% 氢氧化钠水溶液提取, 可得几乎纯粹的甘露聚糖。 $[\alpha]_D -22^\circ$ (无水甲酸)。水解产物只含 D-甘露糖, 以 $\beta-1,4$ 糖苷键结合。大约每 12 个甘露糖单元含一个分枝链。

甘露醇 (mannitol)

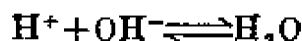
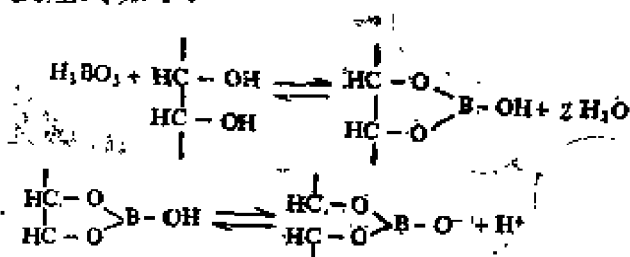


又称甘露糖醇。有 D 和 L 两种构型。L 构型为合成品, 自然界不存在。D 构型在植物界分布很广泛。海洋褐藻 (尤其是海带科) 含量很高, 可能是作为一种

D-甘露醇 光合作用的贮存产物。工业上可由海带用热乙醇提取而得。海带提取碘后的“碘后水”也常作提取原料。纯 D-甘露醇为针状结晶 (乙醇溶剂) 熔点 166°C 。比重 1.521。溶于水; 难溶于乙醇和吡啶; 在乙醚中不溶。 $[\alpha]_D^{25} -0.49^\circ$ (水)。无变旋。味甜。无吸湿性。主要用途是作为医药品或佐剂, 分析试剂、食品添加剂和其他化工原料。

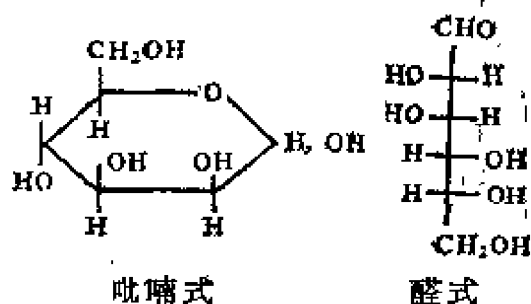
甘露醇直接滴定法 (mannitol direct titration method) 测定硼含量的一种方法。1932 年由 F. J. 富特提出, 1938 年经改进将该法用于海水分析。海水中硼酸与甘露醇螯合成较强的络合酸, 然后用 NaOH 标准液进行滴定, 用 pH 计观测滴定终点。

反应式如下:



用该法测定海水硼酸时,为消除 CO_2 干扰,海水样品应事先酸化加热驱除 CO_2 ,再用 NaOH 滴定 pH 为7.6,中和过量的酸,然后加入甘露醇用 NaOH 滴定硼酸。

甘露糖 (mannose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 一般指D-甘露糖。



以甘露聚糖的形式存在于自然界中。游离甘露糖为无色晶体。熔点 130°C (分解)。比重1.539($20/4^\circ$)。溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚。从乙醇溶液中结晶者为菱面体或梭柱体。味甜而带苦。在海洋浮游生物中的平均丰度仅次于半乳糖和葡萄糖。并以游离糖和结合糖的形式存在于海水的溶解物、颗粒物和海洋沉积物中。

世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 简称卫生组织,是联合国专门机构之一。1946年7月22日在经济及社会理事会于纽约召开的国际卫生会议上,通过了世界卫生组织的组织法。1948年4月7日组织法得到26个联合国会员国批准之日,世

界卫生组织成立。

它的宗旨是使全世界人民达到尽可能高的健康水平。

它的组织机构包括:

世界卫生大会,每年开会,各成员国均派代表出席,它是卫生组织的决策机构。

执行局,由大会选举的30个成员国指派同样数目的人员组成,是大会的执行机构,每年至少举行两次会议。

秘书处,由一名总干事和必需的技术及行政管理人员组成。现任总干事是哈尔夫丹·马勒博士(丹麦)。总部,设在瑞士日内瓦。

在海洋污染方面,世界卫生组织的工作主要是进行有关沿岸污染及海产品卫生状况的研究,此外还进行水污染立法的比较研究,以及关于港口中船舶废物处理问题和船只卫生状况的一般问题研究。该组织在海洋污染方面的工作分为四大类:调查研究和训练活动;援助其会员国;设立有关的参考资料和文件中心;以及同其他机构的合作。

鉴于海产品污染的危害,世界卫生组织曾召开顾问小组会议,估计海洋生物中的人工污染物和自然毒素可能引起的危害,并联合粮农组织在世界生物资源研究所内设立了国际海洋生物毒素咨询中心。

《世界有毒及有毒腺的海洋动物》 (*<poisonous and venomous marine animals of the world>*) 该书为美国B.W.霍尔斯特德为首的调查组于本世纪40年代起在对海洋有毒生物所作的广泛调查研究的基础上编著的,于1965年、1967年和1968年先后分为三卷出版。书中总结了近代有关海洋有毒动物的研究文献和大量的古代记载,对海洋各门类中的有毒生物的生物学、化学、药理学、临床情况和中毒治疗作了

讨论。该书出版对化学、药理学、生理学、生物化学和生物学等方面有很好的参考价值,对海洋药物学和毒理学的发展起了巨大的推动作用。L.G.霍尔斯特德于1978年将此三卷本合为一卷,并作了若干补充后再次出版。

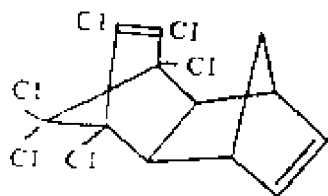
古依层 (Gouy layer)

见双电层。

节肢蛋白 (arthropodin)

一种蛋白质,通常不是单一成分,为混合物组成。水溶性。存在于节肢动物表皮或甲壳中,与甲壳素呈弱结合形式存在。

艾氏剂 (A drin) 一种有机氮杀虫剂。纯品为无色晶体,熔点



104—
104.5℃。工业品为棕色蜡状固体。难溶于水,易溶于丙酮、四氯化

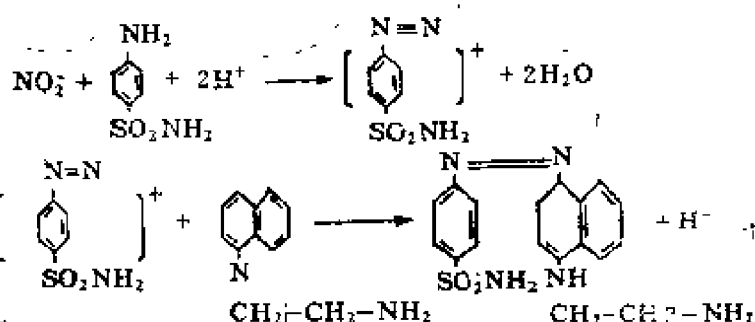
碳、苯、二甲苯、乙醇等有机溶剂。在酸性或碱性溶液中稳定。农业上用于防治农作物害虫,如蝗虫、蚊类、金针虫、根蛆、蝼蛄、蛴螬、蜡象、象鼻虫等。杀虫力强,残效期长。可加工成粉剂、乳剂等使用。为海洋环境中检出的一种持久性污染物。有些国家已经禁止使用。

本底浓度 (background concentration) 对海洋环境来说是指在未受或基本未受人为污染的情况下,沉积物、海水、海产天然植物等的天然化学组成的浓度。由于人类活动对环境的影响已经很大了,因此所谓的本底浓度是相对于受污染的情况下,基本上不受污染或少受污染的环境要素的基本化学成分而言。

本德施奈德-鲁宾逊法 (B.R.法) (Bendschneider-Robinson method)

测定海水中亚硝酸盐含量的一种方法。它是由M.B.希恩(1941)提出的,而后又被R.本德施奈德和R.J.鲁宾逊改进使之适用于海水分析,亦称B.R.法。

海水中亚硝酸盐在酸性条件下与对氨基苯磺酰胺反应生成重氮离子,再与1-萘基-乙二胺二盐酸盐反应生成深红色偶氮染料,反应式如下:



其颜色强度和亚硝酸盐含量成正比,在540纳米波长下进行比色测定,与标准溶液比较,即可得到海水中亚硝酸盐含量。

该方法的灵敏度高,亚硝酸盐含量低到0.1微克氮/升仍能检出,且不受海水中通常存在的其他组分影响。另外反应速度快,操作简便,目前已成为海水分析中公认的方法。

石灰质垢层 (calcareous scale)

亦称电解被覆。是对海洋环境中钢铁构筑物采用外加电流法阴极保护(见阴极保护)时,由于阴极极化使构筑物表面附近的pH升高而形成的沉积覆盖层。其成分主要是碳酸钙、氢氧化镁、三氧化二铁、硅酸盐等固体物质和水。石灰质垢层的形成速度、结构和组成与阴极极化电流密度有关,在0.5—2安培/米²时所形成的垢层最为致密。由于

垢层电阻大,不透气,并且能减小阴极裸露面积,从而可扩大阴极保护区域。实用中有时在初期采用 0.5安培/米^2 的较大电流密度,致使垢层在一周内形成。然后可以维持 0.03安培/米^2 的最小保护电流密度(见阴极保护),这样可使垢层形成所耗能量大约减少40%。垢层一旦形成,能在断电后的短时间内维持其保护作用,因此可以采用节能的间歇(或脉冲)式通电保护法。深海的pH较低,碳酸钙不饱和,不容易形成石灰质垢层,所以阴极保护电流密度较大些。使用牺牲阳极法(见牺牲阳极法)进行阴极保护时,镁阳极也能使被保护物体表面很快形成石灰质垢层,但是锌阳极的作用较慢,故经常将镁和锌阳极联合使用。其间利用镁阳极使被保护物体表面迅速形成石灰质垢层,尔后由锌阳极维持实际足够的防蚀电流。

石油残留物指纹法(fingerprinting method for oil residues)按化学性质来鉴定海洋环境中的石油残留物的方法。选作石油残留物指纹的参数须满足两个标准:(1)对不同的石油,此参数应有显著的差别或变化;(2)石油在海洋中停留后,此参数不发生变化或变化很小。为了将石油残留物与特定的石油相对照,还必须知道母体油的性质和组成。

鉴定石油残留物的方法主要有:(1)整样品或其中某组分的气相色谱分析;(2)红外吸收测定;(3)紫外吸收测定;(4)痕量元素浓度的分析;(5)碳的稳定同位素比值的测定;(6)硫含量和其稳定同位素比值的测定;(7)质谱分析和核磁共振谱分析;(8)凝胶渗透色谱分析。可采用单一参数法或多参数法。

石膏(gypsum)一种矿物,化学成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,也叫二水石膏。白色,有时因含杂质而染成灰、黄

红等色。

农业上可用于中性或酸性土壤,以改变土壤结构,并提供钙和硫的成分,水泥工业用作掺料。中医学上用作清热泻火。也是制作豆腐的凝固剂。

石膏作为硬垢的一种成分,是有害的。硬垢中还有半水石膏和无水石膏(即硫酸钙)。

可由盐湖水提取石膏,亦为海盐生产的副产品,在日本由脱溴苦卤生产石膏,让脱溴苦卤与生产硫酸镁所排出的母液反应,在反应槽中生成石膏。需把原料苦卤预热至 $55-60^\circ\text{C}$ 。反应槽中上面的澄清液连续排出。生成的石膏从下面取出,水洗以后制得成品,粒度为 $500-700$ 微米。

石桥雅义(Masayoshi Ishibashi; 1894—1978) 日本海洋化学家。1921年京都大学化学专业毕业,历任讲师、副教授,1936年任教授。1953年任理学部长。以磷酸的定量分析获理学博士学位。1934年以来致力于海洋化学的研究。提出了地球化学上极为重要的赋存原则,预测了海中未知成分的含量,发表了关于深海、浅海底土的分析结果等三百多篇论文。1968年在莫斯科举行的第二届国际海洋会议上作了特别讲演。还担任金沢大学、奈良女子大学教务长等职。

布耶伦离子缔合理论(Brerrum ion-association theory)

见离子缔合理论。

布隆斯特德-古根海姆方程(Bronsted-Guggenheim equation)

见特殊相互作用理论。

布隆斯特德-古根海姆理论(Bronsted-Guggenheim theory)

见特殊相互作用模型。

布隆斯特德酸(Bronsted acid)

见酸。

布赫, K. K. V. (Kurt Karl Vilhelm Buch 1881—?) 芬兰化学家。1910—1917年任芬兰国立水产生物研究所海洋观测员, 1919—1935年期间连任国立海洋研究所化学部长, 1942—1951年期间任Abo科学院化学教授, 赫尔辛基大学化学教授。芬兰科学院院士。1930年他把质量作用定律用于碳酸的解离, 并认为与S. 阿伦尼乌斯理论出现的偏差, 是由于海水中离子活度变化引起的。还可以据此给出碳酸的解离常数。1951年在国际海洋考察理事会 (ICPS) 上又与H. W. 哈维, H. 沃坦伯格, S. 格里彭伯格一起给出了在各种水温、盐度情况下的碳酸解离常数。其量值与美国斯克列普斯海洋研究所E. G. 莫伯格的独立研究结果相一致。

布赫 碳酸第一表观解离常数 (Buch's first apparent ionization constant of carbonic acid) K. K. V. 布赫等人1932年根据下式

$\text{CO}_2(\text{水}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
定义了碳酸的第一表观解离常数:

$$K'_{1b} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3^-}(\text{总})}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{CO}_2}(\text{水})}$$

这里布赫等人在索伦森pH标度(见索伦森pH标度)的基础上, 用指示剂法测pH得出 a_{H^+} , 水的活度由下式求出:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_s}{P_o}$$

式中 P_s 和 P_o 分别为海水样品和纯水的蒸汽压。 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 与盐度的关系是

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 9.69 \times 10^{-4} \text{Cl}$$

布赫等人用下式确定 CO_2 的活度:

$$a_{\text{CO}_2} = \alpha_o \cdot P_{\text{CO}_2}$$

式中 α_o 为 CO_2 在纯水中的溶解度系数, P_{CO_2} 为二氧化碳的分压, HCO_3^- (总)可

按下式计算:

$$C_{\text{HCO}_3^-}(\text{总}) = \frac{C_A}{1 + 2K'_2/a_{\text{H}^+}}$$

代入 K'_{1b} 的公式得:

$$K'_{1b} = \frac{C_A \cdot a_{\text{H}^+}}{a_o P_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{2K'_2}{a_{\text{H}^+}} \right) a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

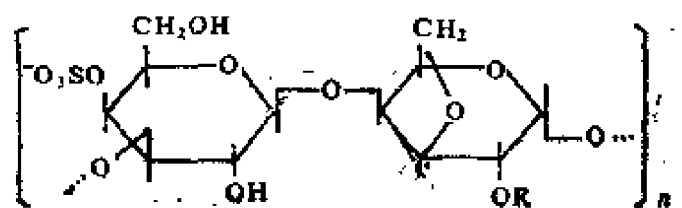
式中 C_A 为碳酸盐碱度, 可由碱度测定得出(见碳酸盐碱度)。 K'_2 为碳酸盐第二表观解离常数(见碳酸第二表观解离常数)把溶液控制在pH5以下, 测定 C_A 、pH和 P_{CO_2} 值, 通过上式并利用那怕是很粗糙的 K'_2 值, 就能得出 K'_{1b} 。

龙涎香 (ambrein) 一种海洋

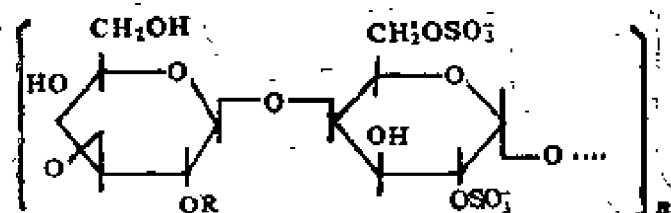
动物性香料, 由抹香鲸的肠胃病状分泌物(类似结石)制得。这种分泌物由鲸排出后漂浮在海面、或者冲积于海岸。黄色、灰色或黑色蜡状物。比重0.78—0.92。60℃开始软化, 70—75℃熔融。溶于乙醇和精油中。主要成分为龙涎香 $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$ (一种复杂的萜醇)。具有独特的香味, 主要用作名贵香料, 配制高级化妆品香精等。也可作为治疗哮喘、腹痛和气闷的药物。

卡拉胶 (carrageenan, Carrageenin) 又称角叉菜胶、鹿角菜胶和爱尔兰浸膏。从红藻类的角叉菜提取

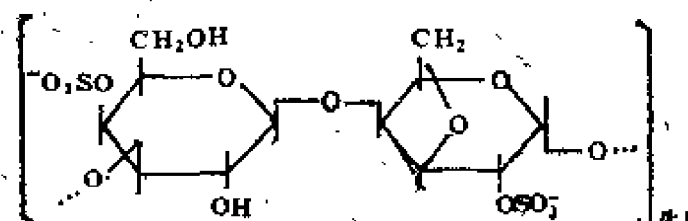
的一种多糖。化学结构为1,3-β-D-吡喃半乳糖与1,4-β-D-吡喃半乳糖单元相间结合而成的直链多糖硫酸酯。有κ、λ、i和μ等不同结构类型, 依不同的原料海藻和提取方法而变化。提取卡拉胶的海藻主要是皱波角叉菜(*Chondrus crispus*)和斯氏杉藻(*Gigartina stellata*), 两者总称角叉菜(Irish moss)。其他红藻如麒麟菜(*Eucheuma*)和沙菜(*Hypnea*)等也常用。卡拉胶通常以钠盐、钾盐或钙盐形式存在于活藻体的



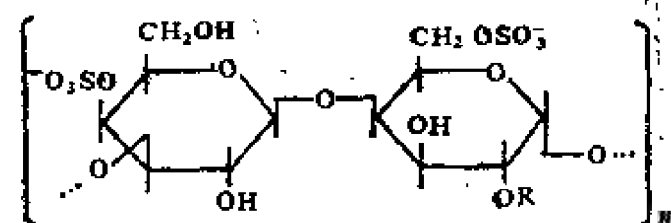
κ-卡拉胶
R = H 或 SO_3^-



λ-卡拉胶
R 在不同的糖单元中不相同。
但通常是 SO_3^- 有时为 H



ι-卡拉胶



μ-卡拉胶
R 主要是 H, 但有时为 SO_3^-

细胞膜中, 可用热水提取、再浓缩和干燥或加乙醇沉淀而得。

纯产品为白色或淡黄色无定形粉末。无味无臭。溶于热水, 有时可部分溶于冷水, 60°C 全溶。水溶液为粘稠液体, 3% 溶液可生成软凝胶(融化点 $27-30^\circ\text{C}$); 5% 溶液生成硬凝胶(融化点 $40-41^\circ\text{C}$)。分子量约 $3.5 \times 10^5 - 7 \times 10^5$ 。右旋光。具有独特的蛋白质反应性。主要用途是作为食品、化妆品、涂料、纺织品、医药卫生和皮革工业的稳定剂、凝胶剂、粘度控制剂、增厚剂和

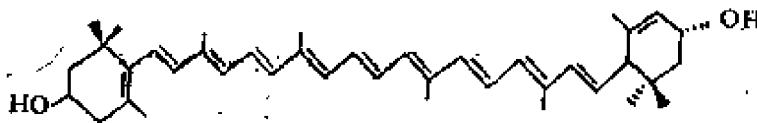
悬浮剂等。还具有抗凝血和抗脂血作用, 临床上用于治疗消化性胃溃疡和镇咳药物。

卢莫加利昂法 (lumogallion method) 以卢莫加利昂为络合剂根据荧光强度测定海水中铝的一种方法。卢莫加利昂是 4-氯-5-(2,4-二羟基苯偶氮基)-6-羟基苯磺酸的英文音译名。它与铝离子反应能生成一种络合物, 在微酸性溶液中能稳定地发荧光。1967 年西川泰治等人首先用此法测定痕量铝。

1968年他们又用此法测定海水中的痕量铝,为了排除 Fe^{3+} 的干扰,采用了以 Fe^{3+} 的溶液作校正曲线的方法。1970年重松恒信等人又提出用 NH_2OH 、 HCl 还原,以邻二氮菲掩蔽消除 Fe^{3+} 干扰的方法。1976年D. T. 海德斯等人用此法直接测定河口及近岸海水中的痕量可溶性铝,指出,当溶解有机物含量高时,由于在有机配位体与卢莫加利昂之间对溶解铝存在竞争,因此在分析铝之前要用紫外光照射的方法消除之。1983年兰士候等人在上述文献基础上又着重研究了盐度、 pH 、 Fe^{3+} 等因素对测定的影响,并提出了用天然海水作工作曲线的方法。

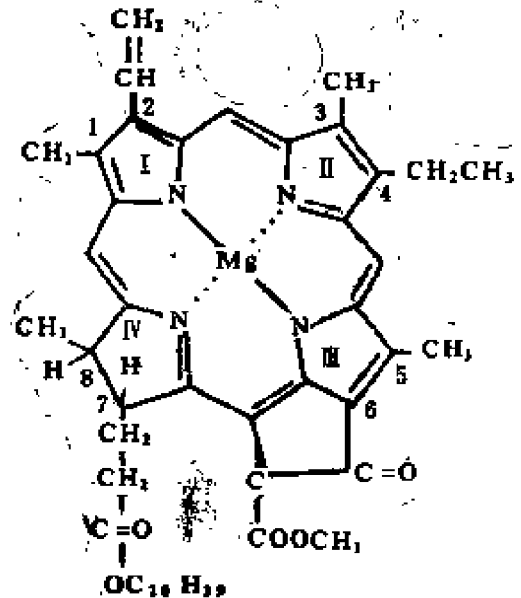
本法简便、快速、准确。按海德斯的实验结果,检测限为0.95微克铝/升,当铝浓度为1.0微克/升时,变动系数为5%。

叶黄素 (lutein) $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$,



一种类胡萝卜素。紫色柱状结晶(溶剂:甲醇,含1分子结晶甲醇)。熔点 193°C 。最大吸收带508, 475, 445nm(二硫化碳)。 $[\alpha]_D^{25} +145^\circ$ (乙酸乙酯)。可溶于氯仿、苯、丙酮、乙醚和二硫化碳;难溶于乙醇和甲醇;几乎不溶于石油醚。以游离态或酯的形式广泛存在于许多植物的绿叶、花、果实和动物界中。海洋红藻、绿藻、海绵和鱼类中都有分布。

叶绿素a (chlorophyll a) $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_6$ 绿色植物的一种光合色素。绿色板状结晶(溶剂:90%丙酮)。熔点 $150-153^\circ\text{C}$ 。溶于乙醚、乙醇、苯和丙酮;微溶于石油醚和甲醇;不溶于水。最大吸收带632, 432nm(甲醇)。广泛分布于海洋的光合藻类中,含量可高达0.2—0.3%(干重)。



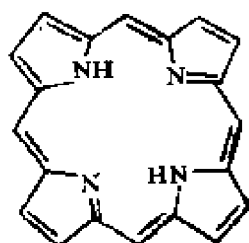
叶绿素b (chlorophyll b)

$\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{MgN}_4\text{O}_6$ 叶绿素的一种。绿色针状结晶或柱状结晶。熔点 $183-185^\circ\text{C}$ 。难溶于石油醚。溶解性与叶绿素a相似,但一般溶解度较低。最大吸收带643, 435nm(丙酮)。结构上相当于叶绿素a的II-3位甲基为醛基— CHO 取代的产物(见叶绿素a)。不同程度地分布于绿藻、裸藻和轮藻。藻类中叶绿素a与b的比例一般为2:1—3:1。能吸收波长较短的光能,并将其转移到起主要光合作用的叶绿素a。

叶绿素c (chlorophyll c) 叶绿素的一种,有 c_1 和 c_2 两种。 c_1 在结构上相当于叶绿素a的IV-7位为 CHCOOH 取代,IV-7,8位为双键; c_2 在结构上相当于叶绿素a的IV-7位为 $\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 取代,IV-7,8位为双键,I-4为 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基取代(见叶绿素a)。可溶于乙醚、丙酮、甲醇和乙酸乙酯。不溶于石油醚。 c_1 的最大吸收带634, 583, 444nm(甲醇); c_2 的最大吸收带635, 586, 452nm(甲醇)。主要分布于褐藻、褐色鞭毛藻、黄色鞭毛藻、硅藻和黄绿藻。在硅藻和褐藻中参与光系统I起辅助色素的作用。

叶绿素 d (chlorophyll d) 叶绿素的一种。结构上相当于叶绿素a的I-2位被CHO取代的产物(见叶绿素a)。溶于乙醚、丙酮、乙醇和苯；微溶于石油醚。最大吸收带698、456、400nm。主要分布于红藻。已在红毛菜中检出。但是否参加光合作用尚不清楚。

卟啉 (porphyrins) 含有由四个吡咯环的 α -碳原子通过次甲基相连而成的一类多杂环化合物。最简单的是卟吩(即游离卟啉或卟核)：

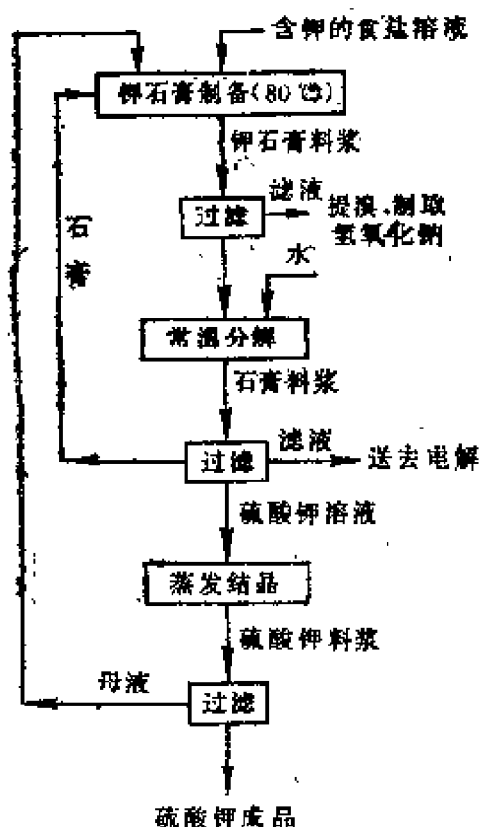


其他卟啉化合物则在吡咯环和次甲基桥上连有不同取代基,如烷基、羧基、不饱和基、羰基等。钡原子可通过共价

键和配价键与金属离子相结合。

卟啉类化合物广泛分布于海洋沉积物、石油、沥青、煤和其他地质体中。主要的前身物是叶绿素。它们的存在代表着生物来源。叶绿素a变成卟啉类的成岩转化包括脱镁、水解、脱氢、还原、脱羧和螯合作用等地球化学过程。如在海洋沉积物中已检出叶红素、脱氢叶红素初卟啉、金属(镍、钒)卟啉等。

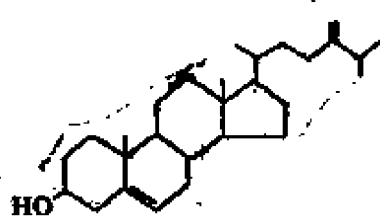
由海水浓缩物提取硫酸钾 (potassium sulfate from sea water concentrate) 在海水浓缩物加入石灰乳($\text{Ca}(\text{OH})_2$)以除去其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等。得到 CaCO_3 和氢氧化镁沉淀,并将其加工成氢氧化镁产品。这样就得到了含钾的食盐饱和液,用石膏处理即可以从中提取 K_2SO_4 ,其流程如图所示。石膏和 K^+ 在 80°C 下反应,生成低溶解度的钾石膏, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,



经过滤分离掉母液后,得到湿的钾石膏,再在常温下加水分解,使其中 K_2SO_4 进入溶液,而固相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经分离石膏循环使用,液相经蒸发、结晶、干燥就得到硫酸钾成品。

硫酸钾用作肥料,钾石膏本身就是一种钾钙复合肥料,如直接使用,成本更低,在经济上也是合理的。

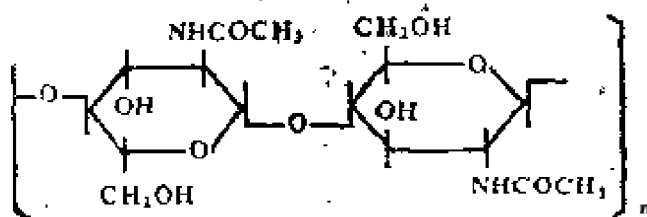
24-甲叉胆固醇 (24-methylene-cholesterol) $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$,



又称24-甲叉胆固醇。无色晶体。熔点 142°C 。难溶于水,易溶

于乙醇、丙酮、氯仿等有机溶剂。有旋光活性, $[\alpha]_D^{25} -35^\circ$ (氯仿)。海洋环境中常见的一种甾醇。存在于海洋浮游植物和海水中。

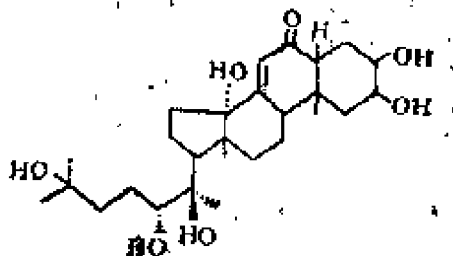
甲壳素 (chitin) 又称甲壳质、壳多糖和几丁质。一种由N-乙酰基-D-吡喃葡萄糖胺单元以 β -1,4糖苷键结合而成的直链多糖。白色无定形固体。分子量4500 $[\alpha]_D - 14^\circ$ (浓盐酸)。不溶



于铜氨液与许多无机有机溶剂。溶于浓无机酸，但伴随部分水解。在浓酸浓碱作用下发生水解，几乎生成理论量D-葡萄糖胺和乙酸。用蜗牛(*Helix aspersa*)消化道中的甲壳素酶水解为N-乙酰基-D-葡萄糖胺和少量D-葡萄糖胺。

甲壳素在自然界中作为昆虫和甲壳动物的骨架物质，构成外甲、筋腱和内骨等，也存在于某些真菌的细胞壁中。天然状态下有三种不同排列的分子链，分别称为 α -、 β -和 γ -甲壳素。工业上可从海洋甲壳动物，例如虾、蟹和龙虾的外甲作原料精制而得。主要用于纺织、印染、人造纤维、造纸、木材加工和塑料等工业。还用于医药和制造调味品。

甲壳蜕皮激素 (crusteedysone)



又称 β -蜕皮激素和蜕皮甾酮。一种甾体激素。分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$ 。熔点 243°C 。 $[\alpha]_D + 61.8^\circ$ 。化学结构相当于 α -蜕皮激素的C-20羟基取代衍生物，

即20-羟基蜕皮激素(见 α -蜕皮激素)。广泛分布于某些海洋甲壳动物，如*Balanus balanoides*, *Callinectes sapidus*, *Carcinus maenas*, *Homarus americanus*, *Jasus lalandei*, *Orchestia gammarella pallas*, *Pachygrapsus crassipes*和*Sphaeroma serratum*等。可能由动物体内的蜕皮激素转化而来。对蟹、虾和龙虾等甲壳动物的蜕皮变态起激素作用。某些陆地昆虫和植物也有分布，但未见于海洋藻类。最初从岩龙虾*Josus lalandei*的冷冻水中分离得到。

甲烷 (methane) (CH_4)，一种最简单的气态有机化合物，难溶于水，化学性质比较稳定。

对海水中甲烷的研究较晚，始于1967年。按R.L.拉蒙塔格内的数据，海洋上空大气中的甲烷含量是基本恒定的，为 $1.4 \times 10^{-4}\%$ (按体积)。根据亨利定律，在盐度为36、温度为 5°C 的海水中，与此平衡的甲烷浓度为 8×10^{-5} 毫升/升。根据实际调查，大洋表层水中溶解甲烷的浓度一般超过此值。

分析各海区的现有观测资料，对甲烷可以划分出三种浓度分布类型：

1.由海面到海底浓度降低，这种分布类型最为普通；

2.海面浓度高，并且开始随深度增加而降低，但从某一深度起，又随深度增加而迅速增加；

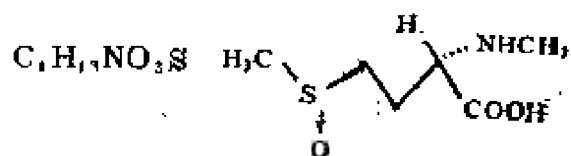
3.第三种分布类型的特点是近表层水和沿底层水浓度高，而中间水层浓度低。

对表层水中甲烷浓度高的原因有不同的解释。究竟什么因素控制着海水中甲烷的分布，还不清楚。以溶解形式存在于海水中的甲烷或许有多种不同的来源，例如大气成分的溶解、泥域为石油和石油产品所污染、水层内部的物理化学过程(浮游生物的有机成分被厌氧菌

所分解等), 底沉积物中有机物质的成岩变质过程(烃、蛋白质、脂肪及其他成分的化学和生物化学的分解产物), 由更深的沉积层迁移(在这一层中, 有机物受压温条件的影响而产生甲烷)等等。

研究海水中甲烷的分布, 对估计海底石油资源的前景, 有着重要的意义。

N-甲基蛋氨酸亚砜 (N-methylmethionine sulfoxide)



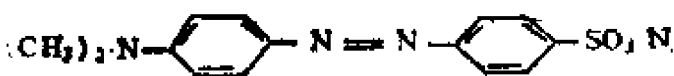
一种氨基酸。熔点 226°C (分解)。 $[\alpha]_D^{25} = -58^\circ$ (水)。从红藻类蜈蚣藻 (*Grateloupia turururu*) 和纵胞藻 (*Centroceras clavulatum*) 分得, 产率分别为 0.04% 和 0.05% (鲜重)。

甲基碘 (methyl iodide)

CH_3I 又称碘甲烷。无色液体。沸点 42.5°C 。熔点 -66.1°C 。比重 2.279 ($20/4^\circ$)。微溶于水, 易溶于乙醇、乙醚和四氯化碳等有机溶剂。在空气中放置后能缓慢分解而析出游离碘, 因而变为黄色或浅褐色。在有机合成中作甲基化剂。为海洋环境中的一种生源卤代烃。主要由海藻所生成, 也普遍存在于海水和海洋大气中。近岸水中含量较高, 有时在藻床区测出的浓度能比大洋区高 2—3 个数量级。能经海—空界面输入大气, 按双层模型算出的海洋—大气通量为 2.4×10^{11} 克碘/年, 约相当于天然碘循环量的一半, 对海洋和陆地间碘的天然循环起载体作用。甲基碘在海水中能与大量存在的氯离子反应, 形成甲基氯 (氯甲烷)。

甲基橙 (methyl orange) 一种橙色的有机化合物。其水溶液常用作酸碱指示剂, 在酸液中呈红色, 在碱液

中呈黄色。

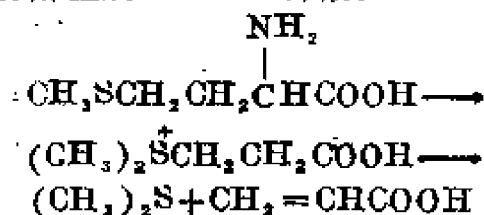


甲基橙结构式

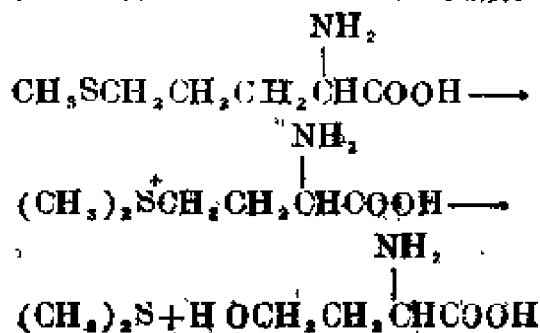
甲硫醚 (dimethyl sulphid)

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, 又称二甲基硫或二甲硫醚, 简称 DMS。一种具不愉快气味的无色挥发性液体。沸点 37.5°C , 比重 0.8458 ($20/4^\circ$)。难溶于水。普遍存在于海水和大气中。主要由 β -二甲基巯基丙酸 (内) 盐 $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]$, 简称 β -DMPT 经酶促分解而得。 β -DMPT 为藻类硫代谢的一种产物, 其可由浮游植物通过浮游动物在食物链中传递, 最后在鱼体内自发分解为 DMS, 使鱼体具有类似“石油”的气味。未加工的磷虾在冷冻保存期间, DMS 的含量随时间的推移而增加, 说明在 -10° — -20°C 的低温下酶促分解也未中断。

DMS 的生产与蛋氨酸的代谢过程有关。有两种可能途径: (1) 通过初级生物合成由蛋氨酸生成 β -DMPT, 经酶促分解生成 DMS 和丙烯酸:



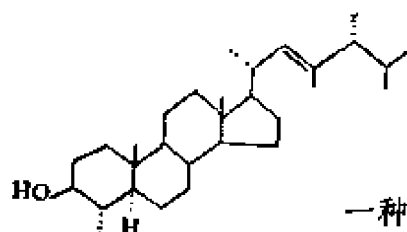
(2) 通过甲基化形成 S-甲基蛋氨酸盐, 继而再分解为 DMS 和高丝氨酸:



海水中DMS的浓度可用带火焰光度检测器的气相色谱仪作分析。DMS在大洋水柱中的浓度约为12—30毫微克/升,在近岸和表层水中含量较高,在表面微层中有富集作用。

DMS是全球硫循环中的一个重要成员。据估计,为平衡全球硫收支所需要的硫,其30%系由DMS的海→空输送所提供。除海洋体系外,湖泊、河川、陆地植物和土壤也不同程度的释放DMS,因此不可忽视其在全球硫循环中的作用。

甲藻甾醇 (dinosterol)

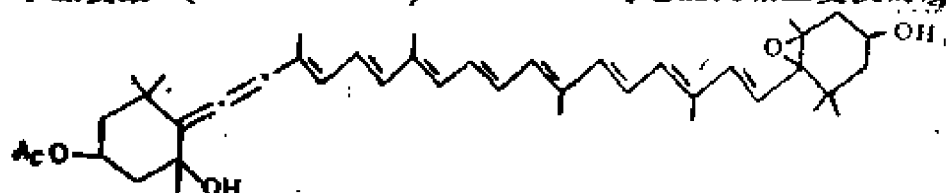


一种甾醇。

熔点220—222°C。

化学结构为(22E, 24R)-4 α , 23, 24-三甲基胆甾-22-烯-3 β -醇。从甲藻类的膝沟藻(*Gonyaulax tamarensis*)培养物细胞中分离得到。

甲藻黄素 (dinoxanthin)



一种丙二烯型类胡萝卜素。C₄₂H₆₂O₁₀。主要分布于甲藻和硅藻。

电分析法 (electroanalytical

method) 利用物质的电学和电化学性质进行分析的方法,它通常是使待测溶液构成一化学电池(电解池或原电池),即将两支适当的电极插入待测溶液中。然后根据此电池的某些物理量(如两电极间的电位差,通过电解池的电流或电量,电解质溶液的电导等)研

其化学量之间的内在联系来进行测定。

电化学分析法可分三种类型:

第一类,通过待测溶液的浓度在特定条件下与电池中某些物理量(例如电极电位、电导、电量、电流-电压曲线)的关系进行测定。

第二类,根据上述物理量的突变作为滴定分析的终点。属于这类方法的有电位滴定法、电流滴定法和电导滴定法等。

第三类,将溶液中某一待测组分通过电极反应转化为固相(金属或其氧化物),然后由工作电极上析出的固体量来确定该组分的量。这类方法称为电重量分析法。

电化学分析法的灵敏度和准确度都很高,比较适用于研究溶液中元素的存在形式。近年来电分析法在海水化学分析中的作用越来越重要,发展很快。小型、高精度、高可靠性、多效能的仪器应运而生,可用电分析法测定的范围也越来越广。

电化学 (electrochemistry)

物理化学的一个分科,主要研究化学能与电能间相互变换的规律。例如电解质溶液的电解、电导、电池、电极及其与电解质溶液相界面上的电化学过程、亦即电极过程等等。

近年来,电化学分析法在海洋化学中得到了广泛的应用。对海水的电化学腐蚀问题也作了很多的研究。

电化学加工 (electrochemical working) 在电解液中,利用金属工件作为阳极所发生的电化学溶蚀(即电解作用)进行加工的方法。利用单纯电解作用的称为电解加工;电解与磨削并用的称为电解磨削。电解加工时,以工件作阳极,按工件的对应形状和尺寸制

成的工具作阴极，在低电压、大电流下进行电解，并使电解液在压力下高速循环流过两极间的间隙，以冲除工件的腐蚀层，保证加工持续进行，直至完成。加工特点是：速度快、表面光洁度高、工具几乎无磨损、加工材料不受切削性能的限制、加工时工件不产生热变形、裂纹等。它适用于制造形状复杂的型面型腔，广泛用于模具制造及燃气轮机、火箭、武器等制造工业中。电解磨削时，以工件作阳极，导电磨轮作阴极（有时在电极间加入磨料），磨轮将阳极表面在电解过程中形成的钝化膜（见金属钝化）及时刮除，使工件表面一直处于钝化-活化不断交替进行的过程中，从而获得较高的表面光洁度。

电化学极化 (electrochemical polarization) 电极反应可能分若干步进行，这些步骤当中可能有某一步骤的反应速度比较缓慢，需要比较高的活化能，与此相应地就需要外加额外的电压。这种极化现象就是电化学极化。相应的超电势称为电化学超电势，亦称活化超电势。

电化学超电势 (electrochemical overpotential)

见电化学极化。

电化学腐蚀 (electrochemical corrosion) 金属与周围介质（主要指电解质溶液）相互作用，在界面上发生电化学反应而造成的腐蚀。这是最普遍的金属腐蚀类型（见腐蚀类型）。海水是天然电解质溶液，海洋环境中的金属腐蚀主要是电化学腐蚀。电化学腐蚀历程与化学腐蚀（见化学腐蚀）不同，其腐蚀反应分为阳极过程和阴极过程两部分。阳极过程一般是金属氧化为正离子而进入溶液，并把电子留在金属基体中；阴极过程一般是某种去极化剂（见去极化剂）的还原，吸收基体中

的过剩电子。两种过程有时在不同部位上进行，从而发生电子在金属上（内）的转移。剖析和解释电化学腐蚀的基本模型是腐蚀电池（见腐蚀电池）。在外界电流作用下，金属表面发生电解而溶蚀，也属于电化学腐蚀。电化学腐蚀中损坏较重的部位往往是腐蚀电池的阳极区。

电动序 (electromotive series) 又称电化序。金属（包括氢）按其标准电极电位大小排成的一个序列，例如 K、Na、Mg、Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Au、为序列的一部分。位于序列前面的金属能把后面的金属（或氢）离子从它的溶液中置换出来。

电动现象 (electrokinetic phenomena) 电泳、电渗（由外加电位差而引起固、液相之间的相对移动）以及流动电势、沉降电势（由固液相之间的相对移动而产生电位差），其电学性质都与固相和液相间的相对移动有关，故统称之为电动现象。其中以电泳和电渗最为重要。通过电动现象的研究可以进一步了解胶体粒子的结构以及外加电解质对溶胶稳定性的影响。

电动势 (electromotive force) 电路中因其他形式的能量（例如化学能）转变为电能所引起的电势差。电动势的数值等于单位电荷在回路中绕行一周时电力所作的功。其国际单位为伏特。电池的电动势等于外电路断开时电池两极间的电势差值，因此测定电池的电动势必须在没有电流通过的情况下进行。

电导的维恩效应 (Wien effect of conductance) 高电势梯度下电解质溶液电导增大的现象。如果在测量电解质溶液电导时，外加电势梯度足够大，使离子的运动速度足够大，在松

弛时间以内,离子所通过的路程就要超过离子氛的有效厚度,结果使运动着的离子因其离子氛来不及形成,而实际上没有带相反电荷的离子氛,在这样的情况下,无论是松弛效应或电泳效应都要大大降低,因而溶液电导值明显地增大,在使松弛效应和电泳效应完全消失的电势梯度下,电导增加值将趋近于一极限值。对于完全电离的强电解质,在很高的电势梯度下电导值与无限稀时的 λ_0 值很接近;对于不完全电离的电解质,在此条件下测得的当量电导值应等于 $\alpha\lambda_0$ 。 α 为真实电离度;对一些很难电离的弱酸和弱碱,在强电场作用下能使其分子暂时电离成为离子,因而其 λ 值比正常条件下相应的 $\alpha\lambda_0$ 值大若干倍。

电导的德拜-福尔肯哈根效应 (Debye-Hellénhagen effect of conductance) 也称电导的色散效应,在高频率下测量电解质溶液电导时,其电导值随频率增加而显著增大的现象。如果测量电解质溶液电导时所用的交流电频率足够高,使中心离子的方向改变得这样迅速,以致它周围离子氛几乎没有机会形成不对称形态,这就几乎消除了松弛电力对离子速度的影响,因此溶液电导显著增加。设松弛时间为 θ ,则预期到电导会增大的频率应等于 $\frac{1}{\theta}$ 左

右,此频率通常称为极限频率,高于此频率将出现电导色散效应。除酸和碱以外,大部分电解质水溶液在25℃时的极

限频率相应的波长约为 $\frac{2 \times 10^{-2}}{M}$ 米,式

中 M 为电解质溶液的体积摩尔浓度。电解质溶液的浓度愈大,离子的价愈高,能够表现出这一效应所需的波长愈短,即所需频率愈高。

电导率 (conductivity)

见海水电导。

电导滴定 (conductometric titration) 在一些化学反应中,常常引起电导的变化,因此可以利用电导的测定来判别反应的等当点,这种方法用于分析就叫电导滴定。例如中和反应、氧化还原反应、络合反应、沉淀反应等经常引起离子数目的改变,或生成的离子与反应掉的离子的滴度(见离子滴度)有较大的变化,都可以进行电导滴定。

电负性 (electronegativity)

元素的原子在化合物分子中把电子吸向自己的本领。吸引电子的本领愈大,电负性愈大,非金属性也愈大。例如氟的电负性较氯为大,氯又较溴为大。

电泳 (electrophoresis) 电动

现象的一种。分散介质中的胶体微粒(包括蛋白质、核酸等)由于带有电荷,在外加电场的影响下,微粒会向电极移动的现象。应用电泳现象,可测定海水中悬浮颗粒的带电情况。

电泳力 (electrophoretic force)

见昂萨格电导极限公式。

电泳漆 (electrophoretic paint)

是一种水性涂料,有水溶性漆和乳胶漆之分。水溶性电泳漆是由能在水中电离的有机聚合物的盐类(一般是铵盐或钾盐),加上颜料研磨制成。其电流效率虽低,但均匀性好,应用较广泛。电泳法涂漆是在电场作用下,将涂料迅速电积在作为阳极的金属表面上。其优点是涂膜均匀、节省涂料、操作安全,能够避免污染、起火和中毒,并且容易实现操作自动化。电泳漆常用于金属制品的一次性薄膜涂饰,不适用于严酷的海洋环境中。

电极电势 (electrode potential)

由于电极与溶液接触处存在双电层(见双电层)而产生的电势。单电极电势的绝对值无法直接测出,现在一般常用的

电极电势值是指定标准氢电极(见标准氢电极)电极电势为零时的相对值。电极电势的大小,决定于温度、压力、电极的性质以及电解质溶液中有关离子的活度。这些离子的活度均为1时的值称为标准电极电势(见能斯特公式)。

电极电势符号惯例 (electrode potential sign convention) 关于标准电极电势的正负号,现时有两种不同的惯例。

一种惯例是,由所观察的电极和标准氢电极组成原电池,根据被考查的电极在此电池中的极性来决定电极电势的正负号。例如当铜电极和标准氢电极组成的原电池中,电流自铜电极流向氢电极,铜是正极。因而铜电极的电极电势为正。锌电极和标准氢电极组成的原电池中,电流自氢电极流向锌电极,锌是负极,因而锌电极的电极电势为负值。电极电势的正负号与电极的极性是一致的。它完全决定于实验而不随书写的次序而改变。

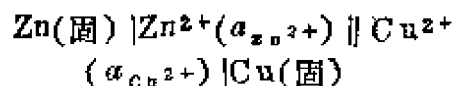
另一种惯例是,规定电极电势的正负号与书写的次序有关,例如铜电极若写作 Cu/Cu^{2+} ,表示电极上起氧化反应。当此电极与标准氢电极组合为电池时,电池反应是 $\text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cu}^{2+}$,此反应的 $\Delta G > 0$,电池的电动势 $E < 0$,因而 Cu/Cu^{2+} 的氧化电势的符号为负,但若将铜电极写作 Cu^{2+}/Cu 表示电极上起还原作用,当与标准氢电极组成电池时,电池反应是 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cu}$,此反应的 $\Delta G < 0$, $E > 0$ 。所以铜电极的还原电势的符号为正。

前一种惯例通称为欧洲惯例,后一种惯例则称为美国惯例。

由于过去文献上采用的符号极不统一。为了谋求电极电势符号的统一。国

际纯粹和应用化学协会(IUPAC)曾于1953年在瑞典首都斯德哥尔摩召开会议,作出规定(通称为斯德哥尔摩规定),它承认电极的氧化反应和还原反应的电极电势可以有不同的正负号(铜电极的氧化电势为负,而还原电势则为正)。但是电极电势必须是指还原电势(也就是与欧洲的惯用法相同,电极电势的正负号与实测的情况一致)。

在后一种惯例中,由于氧化电势和还原电势相差一个符号,因此在计算电池的电动势时又有不同的方法。例如丹尼尔电池



(1)均采用还原电势;(2)均采用氧化电势;(3)根据电极上实际进行的反应,左方的电极起氧化作用,所以取氧化电势;右方的电极起还原作用,所以用还原电势。

电极过程 (electrode process) 见电化学。

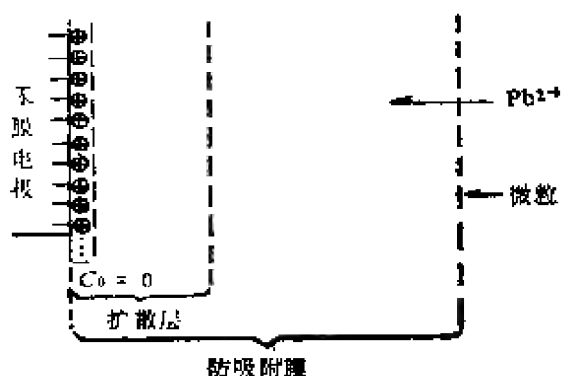
电极防吸附膜 (anti-adsorption membrane of electrode) 使电极表面免受吸附影响的膜。在电化分析及电极过程动力学研究中,表面活性剂在电极上的吸附,常使测量结果受到严重影响。由于天然水、污水、海水中含有大量表面活性物质及悬浮物,并且被测定的溶液又进行搅拌,因而,对电极的灵敏度和再现性影响特别严重。

电极防吸附膜能有效地解决电极表面的吸附问题。将银丝汞膜电极用蒸馏水冲洗,插入1.0%的褐藻酸钠溶液中。慢慢抽出电极,并立即轻轻插入0.1N的HCl中。约半分钟后抽出,电极上已形成一层无色透明的褐藻酸膜。电极即可使用。

这种褐藻酸膜在酸性样品中最稳固,因而最适用于酸性样品的分析。若

是分析碱性样品,需将银丝汞膜电极从上述的褐藻酸钠溶液抽出后,立即插入饱和 CaCl_2 溶液中,约半分钟后电极上即形成一层约0.1—0.2毫米厚的褐藻酸钙膜,此膜在碱性样品中最稳固。

该防吸附膜为网状结构。如图所示。在分析试样中,金属离子能通过



电极防吸附膜结构示意图

膜,而分子较大的有机表面活性剂,特别是悬浮体,则难以通过。使用电极防吸附膜测定样品再现性好,连续使用9小时膜仍良好,并且测定偏差在 $\pm 10\%$ 以内。

ζ 电势 (zeta potential) 当固体与溶液接触(例如固体颗粒悬浮在海水中)时,固体或者由于选择吸附溶液中某些离子,或者由于固体表面上的电离作用使离子进入溶液,导致固体表面带有电荷,并且在多数情况下固体表面是水化的,因此固体表面上存在一个水化层。当固体与溶液作相对移动时,它也随固体一起移动。在这固液之间可以发生相对移动之处出现的电势就是 ζ 电位,也叫作电动电势。

电势不但与固体表面带电情况有关,而且随水化层中离子的浓度而改变,这后一种离子是由于固体表面的吸附作用而出现的。

长期悬浮在海水中的颗粒,其 ζ 电势一般为负值,这是由于这些颗粒从海水中吸附了有机弱酸的阴离子所致。

电势分析法 (potenti analytical method) 在没有电流通过原电池的条件下,测其两电极间的电势差(即电动势)而进行分析的一种方法。这是电化学分析中的一种重要方法。

由测得电势差和参比电极(见参比电极)的电势得出工作电极(见工作电极)的电势,再根据能斯特公式(见能斯特公式),就可以得出待测离子的活度(或浓度)。

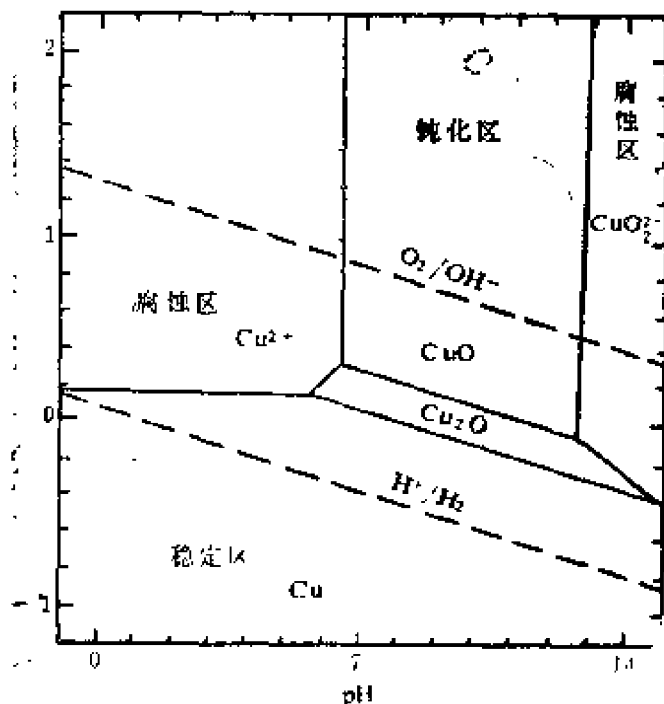
电势分析法广泛地用于海水分析,例如用玻璃电极测定海水pH,用其他离子选择性电极(见离子选择性电极)测定海水中的离子等。

除了电势测定法之外,电势滴定法(见电势滴定法)也属于电势分析法。

电势当量 (volt-equivalent) 见氧化状态图。

电势-pH图 (potential-pH diagram) 在一定温度和浓度的介质中,金属或合金的电势与介质pH的关系图。这些关系曲线可以用热力学数据来计算,由此确定反应中产物的生成条件以及各组分稳定存在的电势-pH范围。电势-pH图是由比利时人M.鲍贝创立的,至今已对四十多种金属进行过研究,其中涉及水溶液和非水溶液、平衡和介稳定体系。电势-pH图可以解决有关体系中发生的反应和平衡问题,在元素分离提取、湿法冶金、金属腐蚀和矿物地质等方面得到广泛的应用。水溶液中的电势-pH图经常标有对应于反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ 和 $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ 的关系线。与 H^+ 或 OH^- 有关的氧化还原反应对应于斜线;与 H^+ 或 OH^- 有关但无电子得失的化学反应对应于水平线;与 H^+ 或 OH^- 无关的氧化还原反应对应于垂直线。电势-pH图在金属腐蚀研究中应用较多,故亦称腐蚀图。例如25℃下铜离子浓度为 $10^{-5}M$ 时铜的电

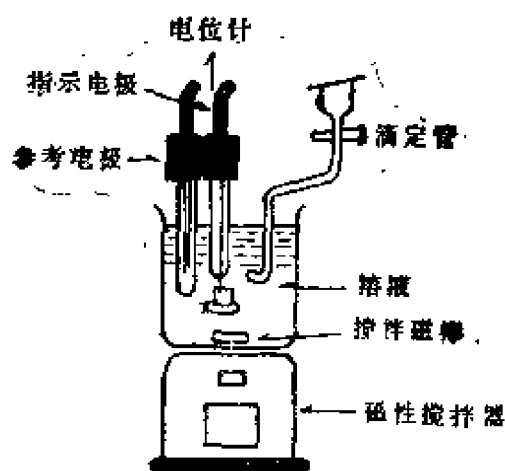
势-pH图中(见图所示),所有关系线都是由热力学数据和奈斯特公式计算得出。图中划分为铜稳定区、腐蚀区和钝化区(见钝化曲线);据此可以从实际电势和pH值来确定铜的腐蚀情况。单凭热力学数据所绘制的电势-pH图称作理论电势-pH图,若再补充一些实验关系线或经验数据,则称作经验电势-pH图。



铜的电势-pH图

电势滴定 (potentiometric titration) 利用电位突跃代替指示剂来确定等当点的滴定方法。进行电势滴定时,在待测溶液中插入一指示电极,并与一参比电极组成工作电池。随滴定剂的加入,发生反应,待测离子或与之相关的离子浓度不断变化,指示电极的电极电势也发生相应的变化,并在等当点附近发生电势突跃。因此,测量电动势的变化就能确定滴定终点。

电势滴定的基本装置如图所示。这种方法的主要优点是可用于混浊或有色溶液。测定标准海水的氯度时,就采用电势滴定的方法。



电活性离子 (electroactive ion)

电解时,溶液中的离子要发生还原或氧化反应,指示电极的电势就一定要达到其析出电势(见离子的析出电势)。发生还原反应,一定要比其析出电势更负,而发生氧化反应时,则要比析出电势更正。在达到析出电势以后,可以继续继续在电极上发生还原或氧化反应的离子,就叫电活性离子。

电量分析法 (electrogravimetric analysis)

见电解分析法。

电流滴定 (amperometric titration) 亦称安培滴定,或极谱滴定。根据极谱分析原理(见极谱法),在一定的外加电压下,滴加标准溶液,以其用量对流过滴定池的电流作图,根据曲线的转折点确定终点的方法就是电流滴定。

电渗 (electroosmosis) 电动现象的一种。很多凝胶、离子交换膜、多孔吸附剂(如活性炭)和玻璃毛细管等,在充满着液体(介质)时,在外加电场的影响下,由于凝胶、吸附剂和毛细管位置已固定,介质和胶粒的相对移动就表现为液体(介质)的移动。如凝

胶等带负电, 则介质带正电。因此向阴极移动。

电渗析-反渗透结合法 (electrodialysis-reverse osmosis method) 一种海水淡化的方法。为了确保稳妥可靠的长期运转和满意的淡水水质, 现在用反渗透法淡化总溶解固体超过4.0‰的海水还必须进行两级脱盐。一般说来, 用两级脱盐装置时, 其中第一级先把海水淡化到2000—4000ppm左右, 第二级继续将其淡化到500ppm以下。两级脱盐较一级脱盐的好处是可靠性大或许费用也较低。

把反渗透和电渗析结合起来, 反渗透用做第一级脱盐, 电渗析用做第二级脱盐可代替两级反渗透淡化法。对于含盐浓度较低的原水一般认为电渗析淡化法比反渗透法费用低, 而对于含盐浓度较高的原水反渗透是较经济的淡化方法。所以把反渗透和电渗析结合起来, 对于两级海水淡化装置来说是经济合理的。

电渗析法 (electrodialysis)

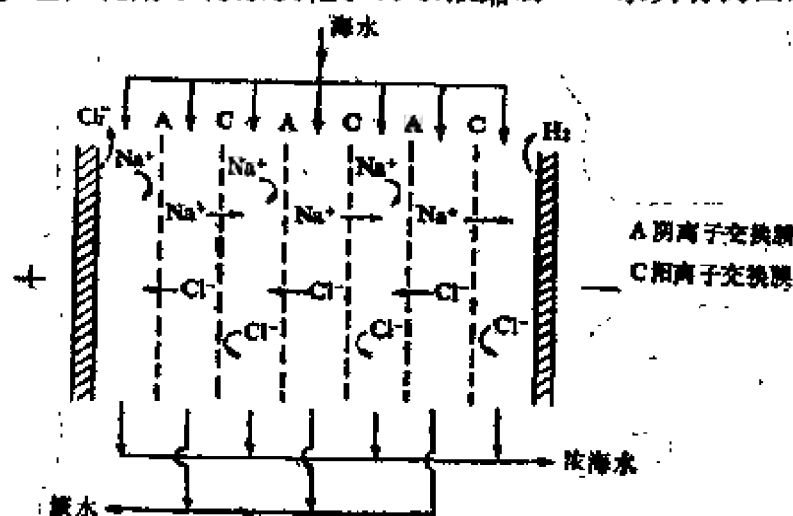
一种借助外加直流电场的作用, 使溶液中的离子定向运动, 并通过阳离子交换膜和阴离子交换膜对离子单一的选择, 从而达到溶质与溶剂分离或浓缩的方法。已广泛用于海水淡化、海水浓缩制

盐和其他分离浓缩。

电渗析法海水淡化原理如图所示。阳离子交换膜和阴离子交换膜相间配列, 组成若干隔室; 两端室中分别放置正负电极, 即成一台多隔室电渗析淡化装置。各隔室均通入海水。在直流电场作用下, 海水中的阳离子 (如 Na^+) 和阴离子 (如 Cl^-) 分别向负极和正极迁移。由于离子交换膜的选择透过性 (阳膜只允许阳离子通过; 阴膜只允许阴离子通过) 的限制, 将使各隔室相间地成脱盐室和浓缩室。电渗析海水淡化只利用脱盐室的产物即淡水; 电渗析浓缩制盐则利用浓缩液 (见下)。两端隔室分别称为阳极室和阴极室。该法技术成熟可靠, 设备紧凑耐用, 用于含盐量较低的咸水淡化较其他淡化方法经济; 但不能脱除不带电荷的杂质, 且经济效益随原水含盐量增加而降低。估计目前全世界有大型装置300台以上, 日造水量10多万吨。

电渗析浓缩制盐又称离子交换膜制盐, 基本原理同上, 但主要是利用电渗析的浓缩液, 即把海水用电渗析装置浓缩成含盐量约为160—180克 NaCl /升的卤水, 然后用多效 (或真空) 蒸发器将卤水蒸发, 制得结晶盐。离子交换膜除要求具有高固定浓度、低电阻和对同号离

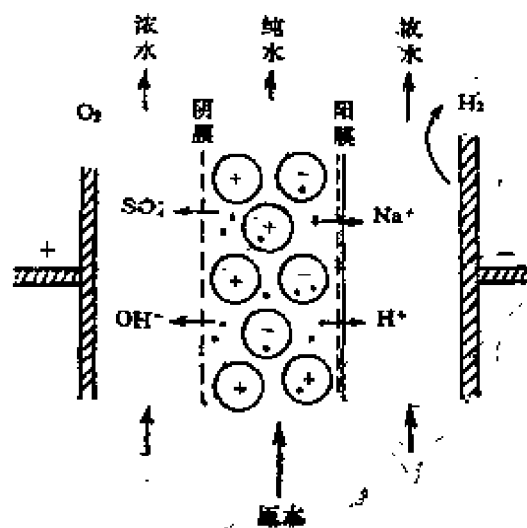
子有高选择透过性之外, 特别要求对一价离子有良好的选择透过性, 而二价离子不易透过。浓缩液的浓度一般控制在4N以下, 以避免水渗和扩散等电渗析逆过程发生。脱盐液浓度一般不低于0.001N, 以防止溶液电阻增大、极化和耗电量上升。电渗析海水浓缩制盐可节省大面积的盐田, 不受气候



条件的影响,产品纯度高,收率好。日本为世界上唯一采用该法制盐的国家,年总产量达100多万吨。

电离度 (degree of electrolytic dissociation) 指溶液中电解质(见电解质)已电离成离子的分子数与分子总数的比值。对一种电解质来说,溶液浓度越小,电离度就越大。电离度的概念只用于弱电解质,即电离度小的电解质。现在已经知道所谓强电解质为离子化合物,并无分子存在。强电解质在溶液中所表现出来的电离度,是由于其他原因,例如离子间的静电相互作用所产生的一种现象,有时称之为表观电离度。

电脱离子法 (electrodeionization) 又称填充床电渗析法,一种将电渗析与离子交换相结合而成的水脱盐方法。基本原理如图所示。在电渗析装



置的淡化室中填充按2:1均匀混合的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。在外加直流电场作用下,淡化室水中的离子通过选择性离子交换膜面除去。离子交换树脂对水中离子的交换作用可进一步脱除水中的离子。因此该法适于由低含盐量原水(如50—15000毫克/升)制备高纯水。并可利用电渗析过程的极化现象,由水电离产生的 H^+ 和 OH^- 对树

脂进行电化学再生,克服电渗析过程中极化现象的害处和离子交换剂的化学再生处理。该法也可用于放射性废水处理。

电解分析法 (electrolytic analysis) 在待测溶液中插入两个电极,通以直流电,流过恒定的电流,或加以固定的电压,只让待测成分析出,然后测其重量而进行分析的方法,称为电解分析法或电重量分析法。

电解电池 (electrolytic cell) 化学电池由相同的或不同的两个电极插入电解质溶液中组成。可分为原电池(自发电池)和电解电池两类。前者在外电路接通的情况下,可以产生电流,即把体系内的化学能转化为电能;而电解池则相反,需要消耗外电源的电能才能产生电流。这两种电池在海水电分析化学中均有应用。

不管化学电池是原电池还是电解电池,凡发生还原反应的电极就是阴极,进行氧化反应的就是阳极。

电解抛光 (electropolishing) 亦称电抛光或阳极抛光。将金属制件浸在适当的电解质溶液中作为阳极,经电解溶蚀,使其表面平滑光亮。电解抛光比机械抛光的光洁度高,并且不会引入机械性杂质,所以经处理后金属在空气中的耐蚀性显著提高。例如铝和钢铁制件进行电解抛光时,以铝板作阴极,分别在硫酸-草酸混合溶液和磷酸-铬酸混合溶液中进行电解,可以得到很高的表面光洁度。单纯电解抛光不能有效地防止金属制件在海洋环境中的腐蚀,通常还需要配合镀层或涂层。

电解质 (electrolyte) 在水溶液中或在熔融状态下能导电的化合物,如酸类、碱类及盐类等。电解质由于能电离成离子,故能导电。电离度大的称强电解质,电离度小的称弱电解质(见

电离度)。电解质的水溶液叫电解质溶液。海水就是一个天然的电解质溶液。

电解质的表现当量体积 (apparent equivalent volume of electrolyte) 1871年C. 马里格纳克提出, 对单一电解质水溶液来说, 电解质的表现当量体积 (ϕ_v) 由下式定义:

$$\phi_v = (V_{\text{溶}} - V_{\text{水}}) / n_2$$

式中 $V_{\text{溶}}$ 为溶液的体积, $V_{\text{水}}$ 为溶液中水的体积, $V_{\text{水}} = n_1 \bar{V}_1^0$, \bar{V}_1^0 为无限稀时水的偏摩尔体积 (见偏摩尔体积), n_1 为水的摩尔数, n_2 为电解质的当量数。 ϕ_v 与当量浓度 N 的平方根具有线性关系 (见马森方程) 即

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_v * N^{1/2}$$

单独一种离子的 ϕ_v 值是无法测得的, 因为溶液中正负离子总是同时存在, 以保持电中性。因此, 为得到单独一种离子的 ϕ_v , 常常要作出某种假定, 例如 H. E. 沃恩建议, $\phi_v(\text{F}^-) = \phi_v(\text{K}^+)$, 据此就可以得出各种离子的 ϕ_v 值。

对像海水这样的多组分电解质溶液, 平均表现当量体积 ϕ_v' 由下式定义:

$$\phi_v' = (V_{\text{溶}} - V_{\text{H}_2\text{O}}) / n_T$$

式中 n_T 为电解质的总当量数, $n_T = 1/2 \sum n_i$, n_i 为离子 i 的当量数。

已经证明, 电解质溶液的表现当量体积在阐明海水中离子与水以及离子与离子之间的相互作用方面是很有用的。

电解质的表现摩尔体积 (apparent molar volume of electrolyte)

对单一电解质水溶液来说, 电解质的表现摩尔体积 ϕ_v 由下式定义:

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^0}{n_2}$$

式中 V 是溶液的体积, $n_1 \bar{V}_1^0$ 是纯水的体积, n_1 是水的摩尔数, \bar{V}_1^0 是无限稀时

水的偏摩尔体积, n_2 是电解质的摩尔数。对像海水这样的多组分电解质溶液, 常用电解质的平均表现摩尔体积 ϕ_v' , 它很容易由实验数据来决定。

$$\phi_v' = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^0}{n_2 + n_3 + n_4 + \dots} = \frac{V - 55.51 \bar{V}_1^0}{m_2 + m_3 + m_4 + \dots}$$

其中 n_1 为水的摩尔数, n_2, n_3, n_4, \dots 和 m_2, m_3, m_4 分别为各种电解质的摩尔数和重量摩尔浓度。

电解质的偏摩尔体积 (partial molar volume of electrolyte)

见偏摩尔体积。

电解清洗 (electrolytic cleaning) 利用电解方法清除金属表面污垢和锈层的方法。按目的要求分为电解脱脂 (见脱脂)、电解除垢 (见水垢) 和电解除锈 (见除锈) 等。在电解清洗过程中应特别注意防止金属制件和构筑物的氢脆 (见氢脆)。

电解质溶液 (electrolyte solution)

见电解质。

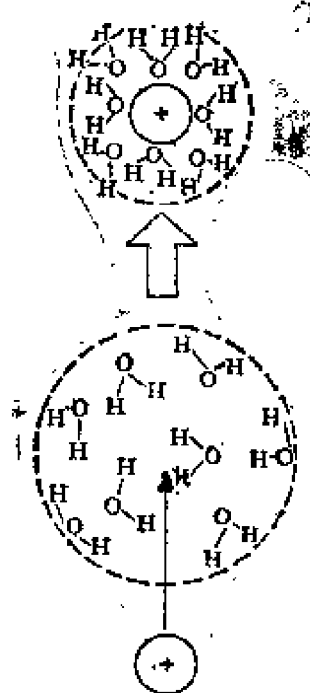
电镀 (electroplating) 用电解方法在金属制品表面上沉积一层金属或合金以防止腐蚀、增加美观、提高耐磨性和导电性等。应用比较广泛的有镀铜、镀锌、镀镍、镀铬、镀铜锡合金和镀铜锌合金等。许多海洋仪器部件常采用镀镍和镀铬。镀锡钢制件和镀锌钢制件在海洋环境中具有较好的耐蚀性。除金属导电材料外, 塑料、半导体、陶瓷等非金属制品经过适当的化学处理而形成导电层后, 也可以进行电镀。非金属电镀在电子工业中获得广泛应用。

电缩作用 (electrostriction)

取半个摩尔分子 (29.22克) NaCl, 溶解于970.78克纯水中, 以制备1000克

“简化海水”。25℃固体NaCl的密度是2.165克/厘米³，水的密度是0.997克/厘米³，如果在溶解过程中，盐和水两种物质的体积具有简单的加和性，则所得1000克简化海水的体积应为29.22/2.165+973.70/0.997=987.20厘米³。而实际体积是在982—983立方厘米之间，即溶液的体积比原来溶质和溶剂体

积之和为小。这是因为，离子的库伦引力场与水偶极的局部电荷相互作用，具有足够的强度，把水分子拉近离子，因而缩小了紧靠离子的水的体积，靠近离子的水比距离较远的水具有较小的比容，如图所示，这就是电缩作用。



电缩作用

证实了溶质与溶剂

之间存在着强烈的短距离的作用力。

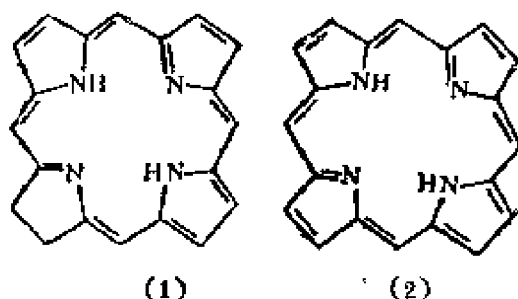
电缩作用在海洋化学中起两个重要作用：(1)对离子和极性物质的水合作用有影响；(2)静压力对海水中弱电解质电离度的影响，很大程度上是由于电缩这一性质通过水合作用而引起的。

四甲季铵 (tetramine)

(CH₃)₄N⁺一种有机季铵。最初从等指海葵 (*Actina equina*) 中分离得到。存在于许多软体动物的唾液腺中，例如蛾螺科香螺属的 *Neptunea arthritica*, *N. intersculpta* 的唾液腺含量约7—9毫克/克。具有麻痹作用，可能是作为这类动物用来麻痹小动物食物的

进攻物质。对人身体的中毒剂量为350—450毫克。

四吡咯色素 (tetrapyrrole pigment) 简称吡咯色素。一类天然色素。分子的基本骨架含有由四个吡咯环的α-碳原子通过次甲基相连而成的复杂共轭体系。包括二氢卟吩核(1)和卟啉核(2)类的化合物。四个吡咯环上的氮原子容易与金属离子结合成稳定的络合物。如叶绿素和血红素，其分别与镁和铁离子相结合；在沉积物中则多与镍、钒等结合为金属卟啉。环上通常连有不同的取代基。



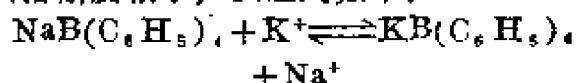
(1)

(2)

四吡咯色素普遍存在于近代、古代海洋沉积和其他地质体中。主要是叶绿素的成岩转化产物。在海洋沉积有机化学的研究中作为一类生源标示物。在成岩作用的早期阶段，叶绿素a迅速降解生成脱镁叶绿素a，再经水解、脱氢、还原、脱羧、螯合等地球化学过程，能形成脱镁叶绿酸a、二氢植醇脱镁叶绿酸酯、叶红素、脱氧叶红素初卟啉、镍卟啉、钒卟啉等。这些产物都已在海洋沉积物中检出。它们的存在和含量对研究有机物质的来源、性质、迁移和沉积环境具有重要意义。

四苯硼化钾重量法 (potassium tetraphenyl boron gravimetry) 测定钾含量的一种方法。1949年G.威廷等合成四苯硼化钠，提出以四苯硼化钠作为钾的沉淀剂，1955年，K. Sporek将该法进行研究并用于海水分析。在

酸性条件下,海水中钾离子与四苯硼化钠作用生成白色晶形四苯硼化钾沉淀,其溶解度很小,反应式如下:

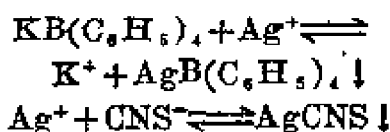


沉淀过滤,洗涤在110℃烘干、称重、直到恒重为止。

根据四苯硼化钾重量,即可计算出海水中钾的含量。

四苯硼化钾容量法 (potassium tetraphenyl boron volumetry)

测定钾含量的一种方法。1965年R.维斯瓦纳散等将该法用于海水分析。按四苯硼化钾重量法(见四苯硼化钾重量法)将过滤洗涤的沉淀溶于丙酮溶剂中。加入过量硝酸银溶液,形成与钾离子等当量的四苯硼酸银沉淀,余下的 AgNO_3 以铁铵矾做指示剂,用 NH_4CNS 滴定至刚呈现微红色,即指示终点到达。



方法精度较好,偏差为0.36%

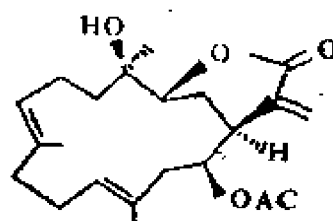
四氯化碳 (carbon tetrachloride) CCl_4 。又称四氯甲烷。无色液体。沸点76.8℃。熔点-22.8℃。比重1.595(20/4°)。难溶于水,易溶于有机溶剂。主要用于干洗业和灭火器中,并作为蜡、润滑脂和其他有机物的常用溶剂。广泛存在于大气、河水、海水、海藻和海洋表层沉积物中,在海水中的浓度一般为ppb级。红藻中的四氯化碳估计为生物自身所合成。南北两半球大气中四氯化碳的含量很接近,而且比按生产量估算出的进入环境的数量为高,这与大气中氯与甲烷的作用有关。工业生产四氯化碳主要通过海-空界面进入海洋,估计大气→海洋通量为 1.4×10^{10} 克/年,相当于大气中四氯化碳总

量的30%。四氯化碳可作为水团混合过程的示踪物。

母体 (mother nucleus) 放射性核素衰变后的核有的是稳定的,有的是不稳定而继续衰变的。通常把衰变前的核称为母体(母核)。海洋中三个天然放射系的 ^{238}U 、 ^{235}U 及 ^{232}Th 均称为母体核素。

母体核素 (mother nuclide) 见母体。

丛柳珊瑚素乙酸酯 (crassin acetate)



一种具有西柏烯内酯骨架的二萜醇乙酸酯。最初从加勒比海的丛柳珊瑚

(*Plexaura crassa*)中分离得到。微溶于水,饱和水浓度为50微克/毫升。在水中内酯环保持不变。其水溶液显示明显的抗癌活性(对人体白血病细胞和Hela癌细胞)。在稀碱中内酯环水解为羧酸盐,不显抗癌活性,但具有降压等生理作用。还具有鱼毒性。

生成自由能 (free energy of formation) 由稳定的单质生成1摩尔化合物的自由能变化,称为该化合物的生成自由能。规定在反应的温度及1大气压下最稳定的单质的自由能为零。按此规定,由标准状态下即1大气压下的理想气体或1大气压下的纯液体或纯固体的稳定单质,生成1摩尔标准状态下的化合物时的自由能变化,称为该化合物的标准生成自由能,用符号 ΔG° 生成表示。对于离子,规定氢离子的标准生成自由能为零,由此也可以求出其他

离子的标准生成自由能。

由离子或化合物的标准生成自由能, 可以求出反应的标准自由能变化 ΔG° , 进一步再根据下式就可以求出反应的平衡常数 K :

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

生成热 (heat of formation)

由稳定状态的单质生成 1 摩尔某化合物时的热效应。一个化合物的生成热是相对于合成它的单质的相对焓值, 即稳定单质的生成热均为零。

规定 1 大气压下, 在进行反应的温度时, 由最稳定的单质合成标准状态下 1 摩尔物质的反应热, 叫做该化合物的标准生成热, 并用 ΔH° 来表示。

根据反应物和生成物的生成热可以计算化学反应的热效应。

生物中等制约元素 (biointermediate elements)

见生物制约元素。

生物化学需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 又叫生化耗氧量。表示水中有机污染物经好氧微生物分解所需的溶解氧量 (以毫克/升为单位), 是评价水质的常用指标。生化需氧量愈高, 表示水中需氧有机污染物愈多。

有机污染物经微生物氧化分解的过程, 一般可分为两个阶段: 第一阶段, 主要是有机物被转化成二氧化碳、水和氨, 叫碳化阶段; 第二阶段主要是氨被转化为亚硝酸盐和硝酸盐, 叫硝化阶段。第二阶段对环境卫生影响较小。废水的生化需氧量通常只指第一阶段有机物生物化学氧化所需的氧量。因为微生物活动与温度有关, 所以测定生化需氧量时, 一般以 20°C 作为测定的标准温度。这时, 一般生活污水中的有机物需 20 天左右才能基本上完成第一阶段的氧

化分解过程, 这就是说, 要测定第一阶段的生化需氧量至少需要 20 天时间, 这在实际工作中是有困难的。目前都以五天作为测定生化需氧量的标准时间, 简称五日生化需氧量 (用 BOD_5 表示) (n 天生化需氧量可用符号 BOD_n 表示)。据实验研究, 一般有机质的五日生化需氧量约为第一阶段生化需氧量的 70% 左右。

生化需氧量均在试管中测定, 与天然水体条件有很大差异, 因此有一定局限性。不过相对来说, 仍不失为评价水质的重要指标之一。

海水中五天生化需氧量一般不宜超过 3 ppm。

生物半排期 (biological half-life) 放射性核素进入机体后, 就聚积在组织和器官中, 体内的放射性核素除由于物理衰变减少外, 还由于生物体的新陈代谢排出体外。由于生物排除作用使机体内放射性核素的数量减少一半所需的时间, 称为生物半排期。生物半排期的长短与进入体内的放射性核素的物理和化学性质、与机体内某一组织作用后的形态以及程度等因素有关。如果放射性核素是 α 放射体, 在进入体内后沉积在某一部位不易排出体外, 即生物半排期长, 对人体的危害就愈大。所以, 生物半排期的长短与对人体危害程度成正比 (特别是具有 α 放射体的放射性核素更是这样)。

生物半排期的测定方法有: (1) 有的是在室内预先让海洋生物吸收、浓集放射性核素, 然后再把已积累了放射性核素的生物放在不含放射性的海水中培养, 定期观察生物体内放射性活度的变化, 作图计算; (2) 有的是把已受放射性污染的生物, 装在塑料容器内, 运至放射性污染轻的海域放养, 然后定期取回生物样品测定和计算。

生物污损腐蚀 (biofouling corrosion) 由于附着生物的污损所造成的金属腐蚀。海洋环境中的金属构筑物经常遭受生物污损。由于生物附着后影响氧的扩散,使局部金属材料表面上的钝化膜(见金属钝化)破坏而成为活化状态(见活化-钝化曲线),抑或成为通气差电池的阳极区;附着生物的自身新陈代谢和底下的硫酸盐还原细菌活动,能改变局部环境介质,致使酸化;有些附着生物能够直接破坏金属保护膜和油漆涂层。因此,生物污损不仅影响舰艇航速和设备性能,还往往会造成严重的局部腐蚀(见腐蚀形态)。防止生物污损腐蚀的主要措施是防止生物附着。常用的有效方法是涂防污漆(见防污漆);衬防污橡胶或防污塑料;选用防污铜材;以及通氯或现场电解制氯等。

生物发光 (bioluminescence) 指活的机体通过一种产生能量的化学反应而释放可见光的生物现象。在这种化学反应中,机体活细胞所合成的若干特殊的化学物质,例如荧光素或发光蛋白质,发生化学反应,释放的能量将反应产物提升到一个能级较高的激发态,进而放出一定波长的可见光。生物发光在本质上属于一种特殊的化学发光,但特点是发光效率很高,几乎所有(高达95%)的化学能都能转变为光;波长范围很窄,主要发蓝光或绿光,只有少数生物发黄光或红光;且实际上都发可见光,不含红外光和紫外光等“热源”,即所谓“冷光”。

海洋中的发光生物很多,种类包括浮游生物、游泳生物和底栖生物;分布范围包括近海、远洋、洋面或深洋底。以浮游生物类群最多。细菌在发光生物中占主要地位,而且常共生于鱼类和头足类而使后者发光。原生动物中有如夜光虫、鼎形虫、铗角虫、裸沟虫、赤潮

虫、海火虫;腔肠动物如多管水母、游水母、瓜水母和灯水母;蠕形动物如鳞沙蚕;甲壳动物如海萤、磷虾;软体动物如萤乌贼;半索动物如柱头虫;被囊动物如海樽等都是典型的发光生物。

生物合成 (biosynthesis) 生物体通过一系列酶的活动自摄入的物质合成自身组织和分泌物的作用。为海洋环境中有机物质的一项基本来源。生物体内的所有重要的物质,例如碳水化合物、蛋白质、类脂等,都是在酶的作用下由简单成分通过生物合成而得,并结合为细胞物质。另一方面,这些物质又受酶的分解代谢基团的作用而发生分解。这些合成和分解代谢过程在海洋中是普遍存在的,但在浮游植物大量繁殖的区域、河口区、潮间带、珊瑚礁、沉积物-海水界面上却具有较高的速率。

生物净化 (biological purification) 指生物类群通过代谢作用(异化作用和同化作用)使进入环境中的污染物变得无害。譬如,绿色植物在环境中具有净化空气的功能。植物不但通过光合作用吸收 CO_2 ,释放 O_2 ,而且还能吸收 SO_2 、 HF 、 Cl_2 、 NH_3 等有害气体,以及 Hg 、 Pb 、 Zn 、 Cu 、 Cd 、 Fe 等重金属蒸气,并可吸收放射性物质,吸滞烟尘和粉尘。有些植物还能杀菌。

根据生态学的观点,生物圈可以分为陆地生态系统、淡水生态系统和海洋生态系统。它们之间在物质循环和能量流动方面有紧密的内在联系。水体、空气和土壤的污染,只要不超过生态系统的负载能力,污染物就可以通过物理的、化学的和生物学的作用得到净化,其中生物学的作用占十分重要的地位。反之,如果环境污染超过了生态系统的负载能力,生物净化作用就会遭到破坏,整个生态系统就有可能失去平衡,产生不良的后果。

污染海洋的物质种类繁多,其中石油是数量大、危害重的主要污染物。海洋中石油污染物一般通过挥发、溶解、扩散、氧化、生物降解、动物和植物的吸收、沉淀等途径逐步消失,其中生物净化作用是很重要的。

海洋中降解石油烃的微生物主要是细菌,此外还有酵母、放线菌和丝状真菌。影响海洋中微生物净化石油烃的环境因子主要为:(1)油的组成;(2)营养成分比例;(3)温度。如深海(包括沉积物在内)具有低温($<4^{\circ}\text{C}$)、高压、稀营养等条件,因此微生物对石油污染物的净化作用甚小;近岸和浅海长期受陆地影响,温度较高,营养物较丰富,一般生物降解的过程比较旺盛。海洋微生物不仅对石油烃具有强大的净化功能,对于苯并(α)芘等多环芳烃化合物,也具有较好的降解能力。

生物净化现象在陆地、淡水和海洋生态系统中是普遍存在的,但都有一定限度。环境生物学的重要任务之一就是了解和掌握生物净化的基本规律,使之与自然界的生态平衡相互协调,有条件附加以人工控制,使生物净化功能得到强化。

生物非制约元素 (biounlimiting elements)

见生物制约元素。

生物制约元素 (biolimiting elements) W.S.布勒克尔提出,在海洋的表层水中几乎完全被消耗的元素称为生物制约元素,这就是氮(N)、磷(P)和硅(Si)。植物的活动(对硅来说,还有动物活动)实际能有效地将这三种元素几乎全部地从表层水中摄取出来。因此海洋表层水中生物必定为N、P、Si所制约。在这个意义上,有些研究者把这三种元素叫作生源元素(见生源元素),而更多的作者则称为营养元

素(见营养元素)。

在表层水中,部分被消耗的元素叫作生物中等制约元素,例如钙(Ca)、碳(C)、钡(Ba)和镭(Ra)。

在表层水中,少量被消耗的元素叫生物非制约元素,要证明某一元素是生物非制约元素,应测定表层和深层水样中该元素同总盐量的比值。如果在测定误差范围内,两者结果相等,就可以作出结论:生物不会从表层水中大量地摄取该元素。按目前的分析结果,属于生物非制约元素的有钠、钾、铷、铯、镁、锶、硼、硫、氟、氯和溴。

生物的化学通讯 (chemical communication in biological system) 在生物个体之间通过释放和接纳特异的化学物质来传递信息的相互作用称为化学通讯。

各种类型的化学信使可根据生态功能、对释放或受纳生物的意义、释放模式和对同种或异种个体的作用来分类。同种生物个体之间的化学信使称为信息素或外激素(pheromone)。信息素包括:释放信息素(releaser pheromone),它能诱导受纳生物产生直接的可逆的行为反应;信号信息素(signaling pheromone),专指哺乳动物的释放信息素;诱导或始动信息素(primer pheromone),指不能使受纳生物直接产生行为反应,而要通过神经系统和内分泌系统在体内经历相对持久的生理状况和机能变化。信息素所诱导的反应包括生物的聚集、追踪、告警、扩散、性行为、个体识别、领域占据、亲仔和群体调节等。异种生物个体之间行使化学通讯机能的信使物质称为种间信息素或他感作用物质(allelochemicals)。分为:利己信息素(allomone),指对产生者提供有利效应的化学信使,如抵御侵犯者的毒素、驱赶天敌的分泌物和捕食

时施放的毒素等; 利它信息素(kairomone), 指对受纳信号的机体提供一定益处的物质, 如食物定位信号和刺激信号等。种间信息素涉及防御、攻击、逃避、抑制、诱引、竞争、寄生、共生和习性选择等生物种间的化学联系, 为生态学中的重要课题, 即化学生态学。

此外, J. 基辛布拉特(1962)提出把动物分泌于体外的生理作用物质称为远距离作用物质(telergon)。M. 弗洛金(1965)定义“对一个生物群的构成及其维持施以作用的专一性或非专一性分子因素”为生态物质(ecomone)。这些术语未得到一致同意, 现今应用还不普遍。

对于水生生物, M. 奥贝特(1971)定义“海洋动植物产生的、在海水中游离的、由远处作用于同种或异种生物个体的行为和机能的物质”为化学远达物质(telemediator)。C. E. 卢卡斯把死亡生物体及有机残渣的细菌分解产物之外的动植物体外分泌物或排泄物称为外分泌物(ectocrine), 并特别把对水生生态系中起支配竞争和协调的浮游植物代谢物如维生素和营养物质也包括在内。

生物测试(bioassay) 又称生物检测, 是测定和评价水和污染物的毒性的基本方法。常用生物为鱼类、浮游生物和原生动物等。

生物测试包括:

1. 毒性测量

不同的测试方法和不同生物的测试结果, 可有不同的表示方法。下面是一些最常用的毒性测量项目。

(1) 致死浓度(LC) (见“致死浓度”)

(2) 效应浓度(EC)

(3) 原发致死水平(原发LC)

(4) 安全浓度(SC)

(5) 毒物最高允许浓度(MATC)

(6) 应用因数(AF)

2. 测试方法

(1) 短期生物测试

测试时间一般为4—7天, 最长不超过14天。

(2) 中期生物测试

测试时间在15—90天。

(3) 长期生物测试

部分生命周期或全生命周期的生物测试。测试时间超过90天的为长期生物测试。当前长期低浓度毒物的排放越来越多, 因此生物长期接触低浓度的潜在危害越来越引起人们的注意。过去确定毒物的安全浓度都是根据急性毒物测试的结果推算, 但是这有很大的局限性。一是致死50%的毒物浓度不是安全浓度; 二是测试过程中忽视了除死亡以外的其他一切危害。

长期生物测试的目的是测定毒物对生物的慢性毒性影响, 包括测试生物是长期接触低浓度毒物的慢性(或迟发性)毒性和研究毒物对生物影响的实质。

生物活动指数(index of biological activity) 表示海洋中各种元素受生物的影响或与生物发生相互作用程度的量, 常用 β 表示。定义为:

$$\beta = \frac{\text{生物的分解量}}{\text{进入海洋的量}} \\ + \frac{\text{真光带中的含量}}{\text{生物摄取量}}$$

即, 某元素由生物分解而产生的元素(无机形式)量, 比起由外界进入海洋的量越来越大, β 值就越大, 则说明该元素较多地受生物影响。另外, 与该元素在真光带中无机形式的含量相比, 生物摄取量越大, 则该元素受生物影响也大。日本海洋化学家三宅和猿桥把这两方面的因素合在一起, 称之为元素的生

物活动指数。

显然各种元素中营养元素的含量受生物影响最大,按三宅和猿桥的资料,氮、磷、硅的 β 值分别为330、60和180。无机碳也受生物活动的影响,但由于它在真光带中的含量比较大,故其 β 值仅为0.015。

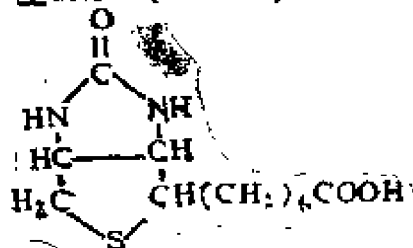
生物毒素 (biotoxin) 指海洋动植物和微生物产生的危害人类或其他生物生命过程的一类活性化学物质。

目前估计有毒的海洋生物大约1000种以上,但充分阐明有毒成分的化学结构和毒理作用的仅几十种。毒素本身可能是生物体有意合成的生物合成产物,以作防御敌害或进攻物质,也可以是体内代谢过程的废弃物。有些生物本身不能合成毒素,而是从其食物中吸收、蓄积或改造而成的。

生物毒素的研究始于本世纪四十年代,主要针对河豚毒素和石房蛤毒素等突出“公害”。六十年代后研究范围显著扩大。

该项研究与海洋生物学和生态学密切相关。对防治海洋食物中毒、开发利用食物资源有重大意义。其特异的化学结构、较高而有高度专一的生理活性为研究结构-活性关系、新药合成和海药应用提供方向;并成为一种有用的分子生物学研究工具。

生物素 (biotin)



又名维生素H。由噻吩环和尿素结合成的一种稠杂环化合物。侧链上连有一戊酸。无色针状晶体。熔点232—233℃。溶于水和乙醇,不溶于石油醚

和氯仿等有机溶剂。在中性或酸性溶液中相当稳定,遇强碱或氧化剂则分解破坏。存在于多种生物体中,以酵母和动物的肝、肾、胰、牛乳、蛋黄中较多。生物素是海洋中维持藻类正常生长的一种微量组分。在海水中的含量可用生物鉴定法测出,常用的鉴定生物有海洋细菌、海洋酵母菌和海藻等。一般每升海水中含数毫克,低于硫胺素而高于维生素B₁₂的含量,并与叶绿素a的浓度有关。随离岸距离和深度的增加而减少,但在表层沉积中的含量较高。主要由海洋细菌生产而得,但某些藻类也能合成生物素。

生物氧化 (biological oxidation) 在生物体内进行的氧化作用。为海洋生物和其他生物体内有机物质代谢、降解和矿化的一种重要过程。生物氧化有许多特点:(1)在一系列特异性酶的催化下,在体内近中性的环境下进行;(2)分阶段逐步进行,能量分段释出;(3)释出的化学能大部分转换成高能磷酸化合物的化学键能,主要在三磷酸腺苷(ATP)分子内贮存和利用;而非生物氧化的能量一般以热或光的形式放出。

生物监测 (biotest或biology monitoring) 环境监测的一个组成部分(见“环境监测”)。指用生物(见“指示种”)对环境污染进行监测。实际上就是利用生物对环境中污染物质的反应,即在各种污染环境下所发出的各种信息,来判断环境污染状况的一种手段。

生物长期生活在自然环境中,不仅可以反映出多种因子污染的综合效应,而且也能反映环境污染的历史状况。所以生物监测可以弥补化学分析和物理测定的不足。

生物监测主要包括生态监测(群落

生态和个体生态监测)、生物测试(包括毒性测定、亚毒性测定和慢性毒性测定,详见“生物测试”)、生理、生化分析和污染物在生物体内的行为分析等几个方面。

生物监测的中心内容是研究污染物对生物群落的结构和功能的影响。所得结果是污染物长时期综合影响的结果。

海洋污染也可以利用水生生物进行监测。应用生物监测海洋污染,一些生物指标种的有无出现和栖息密度来判断海洋污染程度。但有局限性,因此,往往要结合水质和底质中污染物的监测。随着研究工作的逐步深入,用指标生物监测海洋污染也由生物指标种发展到整个生态群落方面。

生物监测,虽然不需要象使用化学方法和细菌方法那样复杂的设备。但是,这是一项比较细致复杂的工作。它要求人们对样品的采集要有代表性,种类的鉴定务必正确,对指标生物的季节变化、空间变化和其他正常的生态变化要同海洋污染而引起的生理的和形态上的变化正确地区别开来。此外,要掌握对海区污染前的历史资料,以便和污染后的资料进行细致的对比分析,这样才能得出可靠的结论。

生物富集法(organism accumulation method) 一种利用专门培育的海藻从海水提取铀的方法。1973年联邦德国于里希核子研究所提出,并宣称这种海藻象所有低级海生生物一样,叶子能吸附和积累包括铀在内的许多金属如金、银等。其中有的能富集铀达50000倍,据说富集程度还可以大大提高。

生物鉴定法(bioassay) 又称生物测定法。以生物对被分析物质的反应作为指标的定性或定量分析方法。在海水分析中一般用微生物作为鉴定生物,即**微生物鉴定法**。主要用于海水中具生

物活性的微量有机组分的测定。灵敏度高于化学分析法,一般不需作预浓缩或分离,能直接测定海水试样中浓度低达 $10^{-14}M$ 的某些化合物。分析时要首先选择一种鉴定生物,其生长速度依赖于被测化合物的浓度,这要求被测物质必须是鉴定生物的一种微量生长必需物;使生物在试样中培养,按浊度变化、细胞计数等方法测定生物的生长,对光合生物也可用 $^{14}CO_2$ 固定速率来测定生物的生长速度。

对于海水中以毫微克/升级存在的维生素类(如维生素 B_{12} 、生物素和硫胺素)的测定,微生物鉴定法是目前唯一有效的直接分析方法。也曾用于氨基酸、核酸碱类、海水抗生作用、海水络合容量等的测定。

若以鱼类或其他活体生物作为鉴定生物,则可确定工业废水或其他污水的毒性效应。

生源元素(biogenic element) 活体生物中的主要元素有氧、碳、氢、氮、硅、氯、钠、钾、硫、磷、钙、和镁。其中氮、磷和硅三种在大洋水中(特别是大洋表层水中)的浓度很低,限制了活体物质的发展故叫作生源元素。意即对维持生命来说是至关重要的元素。这一术语常出现在国外(特别是苏联)的海洋化学文献中。在我国通常叫作营养元素(见营养元素)。

仪器分析(instrumental analysis) 根据物理或物理化学原理所设计的特殊仪器来进行分析的方法。实际上它与一般的化学分析之间并没有严格的区别。现代仪器分析方法的种类繁多,其中最常用的包括:色谱分析法;电化学分析法;光学分析法;质谱分析法。

仪器分析的优点是简便、快速、灵

敏,并且随着电子技术的发展,仪器分析多已采用自动控制和自动记录的方法。因此,应用日益广泛,现已成为海水分析中的主要方法。

“白粉”现象 (Phenomenon of whittings) 在巴哈马海滩和波斯湾有碳酸钙沉积的海区,有“白粉”现象出现。这是因为海水中有 CaCO_3 (文石)针状体悬浮着。这些可能来自沉积物的 CaCO_3 ,在这些浅水区,有可能重新悬浮起来。

瓜水母光蛋白 (berovin) 一种生物发光蛋白质。分子量25000,水溶性。从海洋腔肠动物瓜水母 (*Beroë ovata*) 分离得到。在 Ca^{2+} 作用下可放出可见光。在体外时发射的光的 λ_{max} = 485nm,在体内时为494nm。

瓜氨酸 (citrulline) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ 一种氨基酸。柱状结晶。分解点234—237℃。 $[\alpha]_D^{20} + 3.7^\circ$ (水)。最初从西瓜汁中分得,许多其他植物也有其存在。海洋藻类中,角叉菜 (*Chondrus ocellatus*)、红舌藻 (*Rhodoglossum pulchrum*) 和树枝软骨藻 (*Chondria armata*) 等红藻含有相当高的浓度。其生理作用可能是作为生物合成精氨酸的中间体。

外加电流法 (impressed current method) 是用外加直流电源对被保护物体进行强制极化的阴极保护 (见阴极保护) 方法。当外加直流电源使被保护物体和辅助阳极之间通过的电流达到最小保护电流密度 (见阴极保护) 时,被保护物体被阴极极化至热力学稳定状态而免遭腐蚀。通常使用恒电势仪

来提供极化电流,并且自动控制最佳保护参数。外加电流法的优点是可以调节保护电流密度和保护电势 (见阴极保护); 所使用的不溶性阳极体积小、重量轻,而且可以长期使用。其缺点是需要电源设备和经常供电; 要求严格施工和经常监测; 电缆导线必须注意绝缘、防水和密封; 设计施工和日常维护不当可能会造成破坏性事故。外加电流法适用于需要较大保护电流的永久性设施,例如钢桩、闸门、栈桥和采油平台等海洋钢铁构筑物。本法与涂漆相配合进行联合保护,其效益更好。

外海环境 (oceanic environment) 外海水域是大洋区的主要组成部分。

外海是最稳定的水域环境。盐度、溶解氧、温度都很少变化。

光线是外海水域上层最重要的环境因子之一。透光层的深度取决于纬度、季节和水中颗粒的数量。就是在透光层内,光特性也因各种波长不同而穿透力不同。一般来说,蓝绿光波可达深海水域中。

大洋中浮游生物占优势。浮游植物是初级生产者,浮游动物是初级食草动物。

由于海洋污染来源和海洋的巨大自净能力,外海环境是受污染最轻的海洋环境。

丝氨酸 (serine) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。即β-羟基丙氨酸。一种中性氨基酸。L-丝氨酸为无色棱柱形或片状晶体。熔点228℃ (分解)。味甜。溶于水,不溶于无水乙醇和乙醚。 $[\alpha]_D^{20} - 8.8^\circ$ (水), $[\alpha]_D^{20} + 14.45^\circ$ (1N盐酸)。分布于多种蛋白质中,特别是蚕丝蛋白质中。在海洋浮游生物的氨基酸组成中含量居中。并以游离和

结合状态存在于海水、颗粒物和海洋沉积物中。

尼科利法 (Niccoli process)

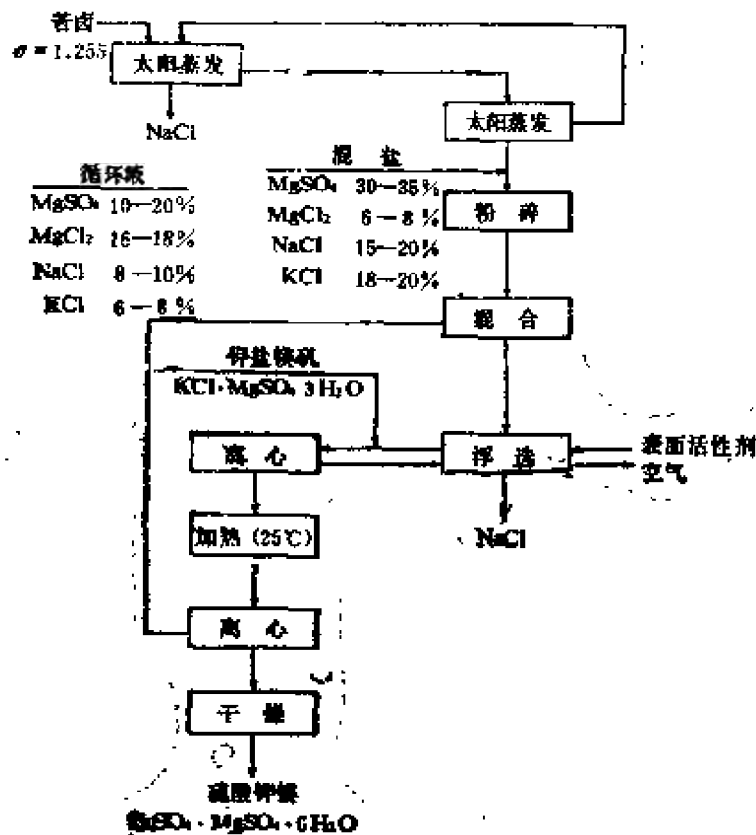
一种太阳能蒸发苦卤提钾的方法。1926年E.尼科利提出的。按此法,把苦卤分两步蒸发,使密度达到1.35和1.36,所得到的结晶含有钾盐镁矾($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)并混有白钠镁矾($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和 NaCl 。它们含有的钾为原来溶液中钾的70%左右。把此种混盐溶解,加入硫酸镁并蒸发,或用冷水($10\sim 20^\circ\text{C}$)选择性地过滤,就生成软钾镁矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀出镁和硫酸盐后,可回收钾。此时溶液中只含有 K^+ 和 SO_4^{2-} ,过滤蒸发, K_2SO_4 就结

晶出来,纯度为97—98%,总产率大约为80%。

上述方法曾用于厄立特里亚和意大利。后来,经改进又用于印度。图中画出印度中央食盐及海洋化学用品研究所所用的提钾流程。按此流程,第二步蒸发,密度由3.12增加到1.336,生成尼科利盐。适当地控制密度时,此混盐中含有18—20%的 KCl ,15—20%的 NaCl ,6—8%的 MgCl_2 和30—35%的 MgSO_4 。混盐经粉碎与循环流混合,并用表面活性剂进行浮选,分出 MgCl_2 。随后经离心、干燥就可以得到软钾镁矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。每生产100个单位的食盐,就可以生产6—7单位混盐。混盐转化为软钾镁矾的总转化率为75—80%。

尼科利盐 (Niccoli salt)

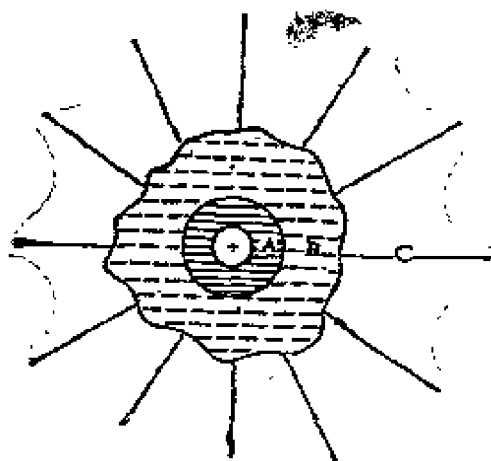
见尼科利法



提钾流程示意图

弗兰克-温离子水合模

型 (Frank-Wen's model of hydration for ion) H. S. 弗兰克和W. Y. 温提出的关于离子与水相互作用的模型。认为水溶液中的离子被两个区域A和B所包围。较内部的A为初级水合区,它含有紧密的、电缩(见电缩作用)的、而又不活动的水分子,强有力地束缚在离子的库伦场中。在距离子较远的C区域内,水的结构是正常的(见水的结构),这里水分子或许会稍微为电场所极化。在中间区域B,离子的库伦力场还是够强的,足以断裂液态水的正常结构,但是它的强度还不足以重新改变水分子的取向,以形成某种(象区域A那样)新的构



弗兰克-温关于水溶液中离子水合层的二区域模型

型。因此区域B是一个水的结构已经破坏的区域。对所有离子，结构加强的A区是共同存在的，而不同类型的离子，对水结构影响不同，就在结构已破坏的B区域有不同程度的变化。离子的B区域小，A区域大，则称该离子为促成结构的离子；B区域大，A区域小，则称为破坏结构的离子。

弗罗因德利希等温式 (Freundlich isotherm) 一个描写固体吸附气体的量 q 与该气体平衡压力 P 之间关系的经验公式，即

$$q = KP^{\frac{1}{n}}$$

式中 K 和 n 为常数。此式系由弗罗因德利希提出，故得名。

此公式最初只用于气体的吸附，后来又用于从溶液中吸附，因此也可以用以说明海洋化学中的吸附现象。在这种情况下，把压力 P 换上被吸附物的浓度 C 。即

$$q = KC^{\frac{1}{n}}$$

式中二常数 K 和 n 由实验确定。

弗雷德电势 (Flade potential)

德国科学家F.弗雷德在1911年研究金属钝化(见金属钝化)过程中，发现在一定电势之下金属表面发生活化与钝化状态之间的转化，故将该电势称谓弗雷德电势。在金属阳极极化过程中，弗雷德电势相当于致钝电势(见钝化曲线)当中断维钝电流(见钝化曲线)后，钝化状态的金属经一定时间后转为活化状态，其间弗雷德电势相当于临界电势。它与金属材料、溶液组成和pH等等因素有关。

加入标准法 (standard addition)

为极谱分析中定量方法的一种，按此法先测体积为 V 的未知液的极谱波高 h_x ，然后加入体积为 V_s 的同一物质的标准溶液(浓度为 C_s)，在同一实验条件下，再测定其极谱波高 H 。由这些数据就可以按下式算出未知溶液的浓度 C_x ：

$$C_x = \frac{C_s V_s h_x}{H(V + V_s) - h_x V}$$

圣巴巴拉喷油事件 (Santa Barbara oil spill)

国际上著名的由于近海石油生产发生的海洋石油污染事件。美国加利福尼亚州圣巴巴拉海底油田的距岸10海里的油井，于1969年1月因原油喷出压力过大造成地层断裂，发生了一次灾难性事件。大量的石油喷出，持续了12天，每天约有100吨原油喷入海中，油膜沿海岸伸展达20海里。随后石油继续从海底缓慢溢出，直至第二年每天仍有2吨左右原油流入海中。流出的大量石油破坏了沿岸海域的生物资源，污染了海岸，在很大范围内都能闻到石油气味。为消除海岸油渍所花的费用以及石油污染造成的损失共达500万美元。

圣巴巴拉事件使美国全国的注意力集中到环境问题上。同年5月,尼克松总统成立了一个内阁级的机构“环境质量委员会”,并在1970年1月1日签

署了《国家环境政策法》,7月成立了“环境保护局”。尼克松说过:或许有一天历史学家会把1970年视为“环境年”。

6画

《**污染文摘**》(Pollution Abstracts) 美国出版,创刊于1970年,现由剑桥科学文摘社编辑出版。它收集报导全世界有关环境污染问题的科技文献。每年一卷,每卷6期,可供研究人员、图书情报人员、法律工作者以及各级政府部门领导查阅有关已发表的污染问题的资料。

《污染文摘》报导的范围包括:空气污染,海洋和淡水污染,污水和废水处理,废物管理,毒物与健康,噪音污染,放射物,土地污染,环境政策、规划、立法和教育等。内容包括测试与监测技术;统计;处理与控制;回收利用;标准;经济、社会与法律;污染对自然界中动植物的影响以及实验室试验研究等文献。

该文摘所报道的内容,目前选自国内外2500多种主要书刊杂志,包括期刊、图书、会议录和学术论文、专利、政府出版物以及内部出版物。

每期文摘的编排包括:文摘、索引和附表三部分。

其中文摘部分分别按空气污染;海洋污染;淡水污染;污水与废水处理;废物管理;土地污染;毒物与健康;噪音;放射物;环境法等十个方面进行报导。

污染烃 (pollutant hydrocar-

bon) 一般指石油和石油产品中的烃,即石油烃。为进入海洋环境的一类有机污染物。但海洋生物也能合成烃类,并在代谢过程或生物死亡、分解的过程中释放出来进入海水中。在分子的水平上监测海洋的石油污染时,要在海洋天然烃的存在下鉴别石油烃。相对而言,石油烃具有如下的特征:(1)为正链烷烃、支链烷烃、环烷烃、芳香烃等各类烃的复杂混合物,分子组成、结构和分子量范围很宽;(2)含有许多同系列,相邻同系物的含量大致相等;(3)含有许多环烷烃和芳烃,特别是多烷基取代的环状烃;(4)含有许多环烷-芳烃;(5)原油中一般不含链烯烃,但可能存在于石油加工产品中;(6) ^{14}C 年龄很高。

污损 (fouling) 通常指各种海洋生物在船体、船的其他水下部件以及水下设施上发生的附着作用。这种海洋附着物及生长物对船舶来说特别严重,因为它能阻碍船的有效作业。

据估计,污损生物每年使世界运费损失5亿美元以上。

关于这个问题的文字记载以及如何对付它可以追溯至公元前五世纪。例如在当时,腓尼基人每一、二年就把他们的船从水中拖出,用锤子敲去藤壶后再放回水中。在古代一艘船在其船底被附着300吨以上的海洋生长物也不罕见。

根据记录, 目前有些商船在2个月内船底即能堆集200吨藤壶。海水中的其他设施例如围绕海水进水口的滤网, 海上养殖场的栅栏, 岸外平台的构件、浮标、平台的阶梯等都可能由于污损生物的额外重量而超重。

在本身能附着于船体和水下设施的所有污损生物中, 最典型的就 是藤壶。作为一类甲壳动物, 它们容忍海水温度和深度的范围较宽, 而某些藤壶在深处能更大量地生长。

污损船体的生物除藤壶外, 还有各种水螅虫、藻类、钙质蠕虫和海鞘, 船停在港口时, 它们就附着于船体上, 除非由于船舶航行因摩擦作用而使其分离, 否则它们就停留在适当的位置生长。

当放在海水中的一清洁表面被一层粘液膜所覆盖时, 污损过程随即开始。这种覆盖层在表面浸入海水的几分钟或几小时内形成。在真菌和藻类的能动物子和再生细胞发生固定和生长之后不久, 所产生的活体膜通过对其他生物(例如藤壶和贻贝的幼体)提供大量的表面将直接(例如在细菌的情况下)或间接损坏物体的表面。变态后这些动物体就生长变大。

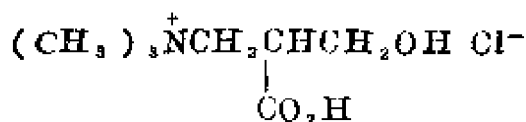
每年对码头、突堤、渡轮和其他全部或部分用木材建造的港口设施所造成的破坏作用, 大部分与三类海洋生物有关。这三类生物就是船蛆科、海笋科和蛀木水虱科。破坏作用最大的是蛀木水虱科, 但蛀木虫或蛀船虫能引起大量海洋设施的损坏。海洋钻蛀虫曾持久地破坏着印度洋约2120米深处的包铅, 这种钻蛀虫可生长到1.2米以上的长度, 而直径不到2.54厘米。海洋学研究证明, 它们对水中的盐度、温度、食物供应、海流作用、污染、溶解氧浓度、pH以及溶解态硫化氢(H_2S)的含量是敏感的, 但程度有所不同。

对现代船舶防止污损的一种有效方法是应用有毒涂料。这种含铜、锡、铅或汞离子的涂料或塑料涂层, 能在海洋生物的幼体阶段将其毒死。

由于涂料的改进, 大型现代船舶可在海水中停留两年以上, 不因污损而减少速度或增加燃料消耗。相比之下, 在第二次世界大战前只能满意运转6个月左右。把铜添加物和有毒的含砷化合物与杂酚油配合起来, 也是木材的优良防腐剂。也采用过1—2毫米厚的塑料片保护层。

尽管已取得上述进展, 但对污损的控制, 有毒化合物对环境的影响, 以及材料的腐蚀(常由微生物污损所引起)等仍是人们关心的重要问题。因此可以说, 实际抗污损的方法必须以对下述问题获得更多的认识为依据: 目前所用涂料或涂层的毒性效应、各种生物(特别是损害热带港口中船舶的生物)的地理分布、生活史以及生理和特性。

江珧氨酸 (atrinine)



一种氨基酸。盐酸盐的熔点149—151°C。 $[\alpha]_{D_{25}} +7728^\circ$, $[\alpha]_{D_{25}} -9192^\circ$ 。化学结构为三甲基(2-羧基-3-羟丙基)氯化铵, 系肉毒碱的一种构造异构体。从软体动物无裂江珧(*Atrina pectinata japonica*)的闭壳肌中分离得到。

汤普森 T.G. (Thomas Gordon

Thompson, 1888—1961) 1914年毕业于美国克拉克大学, 1915和1918年先后在华盛顿大学获得硕士和博士学位。至1959年退休, 一直在此校工作, 1919年任助教, 1923年任副教授, 1929年为教授。1930年华盛顿大学建立海洋

研究所,他成为第一任所长,并连任20年。他还曾任国家及国际学术组织的主席等职务。1959年由于他在海洋学上的成就获得美国科学院阿加西斯金质奖章。

截止于1960年他所发表的125篇著作论文中,百分之九十是有关化学海洋学的,重点在无机和分析化学方面,有一些研究工作是国际海洋学组织委托进行的。他的研究工作相当广泛,如海水成分相图、海水物理性质(电导、比重、折射率)、海水放射性及各种元素的分析方法等。

宇宙射线 (cosmic ray) 来自宇宙空间的高能粒子流,其来源至今还不很清楚。在地球大气层外的宇宙射线称为初级宇宙射线。进入大气层后,和空气中的原子核发生碰撞,引起核的分裂并产生一系列其他粒子,通过这些粒子与周围物质的相互作用及自身的转变成次级宇宙射线。其中部分射线的穿透本领很大,能透入深水(包括海水)或地下,称为“硬性部分”;另一部分穿透本领较小,称为软性部分。由于初级射线的能量极高,生物到大气层外时,就可能受到它的伤害或影响;同时它能引起许多目前无法用人工实现的核反应和基本粒子的转变过程;而海洋中存在的已知的10种天然放射性核素,正是由于宇宙射线通过大气层和海洋之间的界面与海洋中某些元素产生核反应而生成的。所以,宇宙射线与海洋学的研究也是有一定的关系。

交叉正规则 (cross square rule)

见杨氏规则。

交流极谱 (alternating current polarography)

见极谱法。

交配素 (gamone) 生物受精时,卵细胞或精子所分泌的一类支配相互行为的活性化学物质称为交配素。属于一种信息素。例如褐藻类长囊水云 (*Ectocarpus siliculosus*) 雌配子释放的诱引雄配子的水云烯;齿缘墨角藻 (*Fucus serratus*) 的齿缘墨角藻烯,以及马鞭藻 (*Cutteria multifida*) 的马鞭藻烯(见有关词条)等。

刘易斯酸 (Lewis acid)

见酸。

充电电流 (charging current)

在极谱分析(见极谱法)中,在把滴汞电极与参比电极连接后,汞滴表面与溶液之间形成的双电层,随着汞滴表面的周期性变化而出现充电现象,由此而产生的电流称为充电电流或电容电流。

充电电流是残余电流(见残余电流)的主要部分,它严重地干扰极谱分析,实验时必须设法除去,这对海水中痕量元素的分析有重要意义。

冲击侵害 (impingement attack) 流动的腐蚀性液体不断冲击金属材料的表面,在机械因素和电化学因素协同作用下所产生的局部侵蚀-腐蚀(见侵蚀),统称为冲击侵害。若其中以机械破坏作用为主,则称为冲击侵蚀;若以电化学作用为主,则称为冲击腐蚀。在湍流情况下,液体常混入气泡,并且猛烈冲击流路中金属结构的突出和突变部位,破坏保护膜,冲刷腐蚀产物,造成马蹄印形的蚀象。许多金属材料对流速比较敏感,当流速超过某一临界值时,便会产生明显的冲击侵害。常用结构材料的抗冲击侵害性能,按照临界流速大小排列次序如下:钛>不锈钢>高锡炮

铜>70/30铜镍合金>铍青铜>海军黄铜>铝黄铜>铜>低合金钢。使用海水的设备中,管路弯头和三通、热交换器进出口、列管花板和筛网等处最容易遭受冲击侵害。防止或减轻冲击侵害的方法有:1.设计与施工中应尽量避免导致湍流的各种因素;2.减少流路中的障碍和突变;3.控制液体中的颗粒和空气含量;4.适当采用抗冲击侵害性能较好的材料或衬层等。

冲洗时间 (flushing time) 讨论污染物或其他溶解组分在河口的转移时,最常用的一个概念,它的涵义是按河水排放的速率换掉河口中现有的全部淡水所需的时间,即

$$T = \frac{Q}{R}$$

式中 Q 是积累在整个河口或一个剖面中的淡水总量, R 是向河口排放河水的速率。在任意位置上淡水所占的分数(f)可由该位置上的盐度(S)以及未被稀释的海水盐度(σ)根据下式求出:

$$f = \frac{\sigma - S}{\sigma}$$

河口中淡水的总体积(V_f)是

$$V_f = \int f dv = \bar{f} V$$

式中 \bar{f} 是现存淡水的平均分数, V 是河口的总体积。因此冲洗时间 T 很容易从河口的盐度分布和河水的排放量根据下式求出:

$$T = \frac{\bar{f} V}{R}$$

如考虑进潮量还可以得到更可靠的冲洗时间。

决定电势离子 (potential determining ion) 固体和溶液之间的电势差是由溶液中有关离子即产生表

面电荷的主要离子的活度决定²⁴。这种离子称为第一类决定电势离子。这个概念是1971年由R.O.詹姆斯提出的。例如,对海水中的 CaCO_3 颗粒来说第一类决定电势离子就是 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 。与决定电势离子起反应并改变其活度的离子称为第二类决定电势离子,例如对 CaCO_3 来说, H^+ 就是第二类决定电势离子。这类离子能间接影响固体的表面电荷。

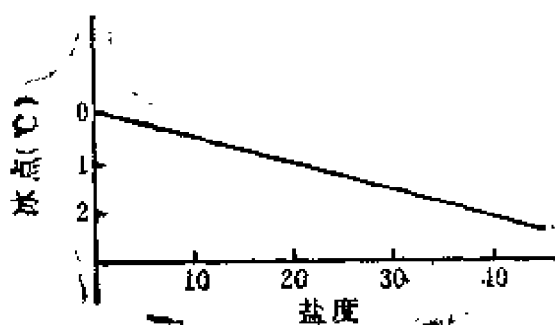
假如除了决定电势离子以外,没有其他电解质存在,则相应于电动电势为零时的决定电势离子活度的负对数,就叫作等离子点。如果有其他电解质存在,则相应的术语就叫作等电点。

冰点 (ice point) 冰与海水

溶液成平衡时的温度。由于海水中有溶解物质存在,所以它的冰点比纯水的低。就是说,海水在 0°C 以下结冰,这叫冰点降低。根据实验测定海水的冰点(T)与盐度(S)之间的关系如下:

$$T - T_0 = -0.0535S - 0.0000029$$

如图所示,海水的冰点与盐度呈直线关系。

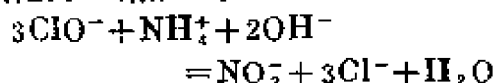


海水的冰点与盐度的关系

次氯酸钠氧化法 (hypochlorite oxidation method) 是测定海水中铍的一种方法,1964年F.A.里查兹和R.A.克莱齐提出,后经改进适于海水。

中铵的测定。

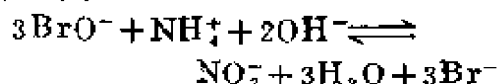
在碱性条件下,海水中铵被次氯酸钠氧化为亚硝酸盐,反应式如下:



然后按照本德施奈德-鲁宾逊法测定亚硝酸盐总量,扣除海水中原有亚硝酸盐含量,即为海水中铵的含量。过量的次氯酸钠影响亚硝酸盐重氮-偶氮化反应进行,所以氧化完后加入亚砷酸钠还原过量的次氯酸钠。另外,次氯酸钠氧化速度较慢,通常在室温下约需3—4小时,加入溴化钾可提高反应速度。

本法的缺点是:回收率为百分之七十三,次氯酸钠不仅氧化海水中铵,也能氧化部分氨基酸,另外,次氯酸钠氧化剂不稳定,操作较繁琐。

次溴酸钠氧化法 (hypobromite oxidation method) 测定铵的一种方法。以次溴酸钠为氧化剂,在碱性条件下将海水中铵定量氧化为亚硝酸盐,反应式如下:



氧化后可采用两种测定方法,一种是比色法,测定过量的次溴酸盐,间接计算海水中铵的含量。另一种方法是按照本德施奈德-鲁宾逊测定亚硝酸盐总量,扣除海水中原有亚硝酸盐含量即得海水中铵的含量。

该方法回收率为97%左右,灵敏度明显比次氯酸钠氧化法高,反应速度快,没有盐误差,且次溴酸钠氧化剂制备简单,适于海上调查。

米氏方程 (Michaelis-Menten equation) 米凯利斯-门顿方程的简称。酶促反应中表示底物浓度和反应速度之间相互关系的基本方程式。是由米凯利斯和门顿根据酶-底物中间产物理

论导出的。一般表达式为:

$$v = \frac{V[s]}{K_m + [s]}$$

式中的 K_m 为米氏常数。此式说明,在一定条件下,酶促反应的速度 v 可用该反应的最大速度 V 、底物浓度 $[s]$ 和米氏常数 K_m 来表示。对于一个具体的酶反应, V 和 K_m 均为常数。因此上式表示了底物浓度 $[s]$ 和反应速度 v 的关系。它可改写为:

$$K_m = [s] \left(\frac{V}{v} - 1 \right)$$

$$\text{当 } \frac{V}{v} = 2 \text{ 时, } K_m = [s], v = \frac{V}{2}$$

因此 K_m 在数值上等于酶促反应速度 v 达到最大速度 V 的一半时的底物浓度。

米氏方程还可用以研究海洋浮游植物对营养要素的摄取,说明摄取速率和营养要素浓度之间的关系。 K_m 值可由实验求得,它随生物的种和营养要素的种类而异。 K_m 值是了解种群时空分布的一个有用指标,在其他条件相同时,如所研究的营养要素供应缺乏,则具有较低 K_m 值的种将取得优势。一般大洋种比浅海种有较低的 K_m 值。

邦森系数 (Bunsen's coefficient) 表示气体在海水中溶解度的一个参数,即当某一气体的分压为1大气压时,可被单位体积(例如立方厘米)海水吸收的该气体在标准温度、压力下的体积(例如立方厘米)。邦森系数在概念上和亨利常数的倒数类似(见气体的溶解度)。

动态膜 (dynamic membrane) 反渗透海水淡化(见反渗透法)所用的一类半透膜。由于该膜是由其铸膜液在流动状态下所形成,故称动态膜或动力膜。一种典型的动态膜为 ZrO_2 -PAA。

膜,系将含有胶体水合氧化铝(IV)的水溶液和聚丙烯酸水溶液,分别在一定pH和压力下循环流通多孔性支撑材料,并沉积在其表面或孔隙所成。动态膜制作简便,可在组件内部原地生成或再生,透水率很高;缺点是脱盐率较低,压力降大,浓度极化较严重。适用于苦咸水脱盐和其他分离提纯应用。

考克斯R.A. (Roland Arthur Cox, 1923—1967) 生于英国林肯, 1944年毕业于伦敦大学。1947年获得博士学位(Ph.D)及帝国科学技术学院会员证书。1950在英国国立海洋研究所工作。

考克斯早期设计了浮沉子简便盐度计,测定了海水比热。六十年代前后,他与同事设计了恒温槽盐度计,进行海水电导的研究工作。通过研究他认为由于海水组成有所变动,电导法测定盐度优于氯度滴定法。1962年后他承担了国际海水状态方程式联合小组所建议的许多工作。他组织并收集了许多研究机构采集的世界各大洋400多个水样。并对这些水样进行了研究工作。与同事精确测定了世界大洋海水的化学组成,建立了电导比(R_{ts})与盐度的关系,测定了海水比重。其中有关电导比(R_{ts})与盐度关系,被国际有关机构采纳为盐度重新定义,关于此方向的研究成果,已作为“国际海洋表”(1966)发表。1964—1967年他担任海洋学表和标准联合小组的主席。1967年3月19日逝世。

考克斯-麦卡特尼-卡尔金海水状态方程式 (Cox-Mc Cartney-Culkin equation of state for sea water) R.A.考克斯、麦卡特尼和卡尔金1970年提出用下式表示海水比重 P 与盐度 S 和温度 T 之间的关系:

$$P_{T,S} = \sum_i \sum_j a_{i,j} T^i S^j$$

$$\begin{aligned} &= a_{0,0} + a_{1,0}T + a_{0,1}S \\ &+ a_{1,1}ST + a_{2,0}T^2 \\ &+ a_{0,2}S^2 + a_{3,0}T^3 \\ &+ a_{2,1}ST^2 + a_{1,2}TS^2 \\ &+ a_{0,3}S^3 \end{aligned}$$

式中 $a_{0,0} = 8.00969062 \times 10^{-2}$,
 $a_{0,1} = 7.97018644 \times 10^{-1}$,
 $a_{0,2} = 1.31710842 \times 10^{-1}$,
 $a_{0,3} = -6.11831499 \times 10^{-4}$,
 $a_{1,0} = 5.88194023 \times 10^{-2}$,
 $a_{1,1} = -3.25310441 \times 10^{-3}$,
 $a_{1,2} = 2.87971530 \times 10^{-6}$,
 $a_{2,0} = -8.14465413 \times 10^{-3}$,
 $a_{2,1} = 3.89187483 \times 10^{-5}$,
 $a_{3,0} = 4.76600414 \times 10^{-6}$

此公式适用范围 $0 \leq S \leq 41$; $0 \leq T \leq 25^\circ\text{C}$

地球资源技术卫星 (earth resources technology satellites, ERTS)又名陆地卫星(landsat),简称地球资源卫星。美国宇航局的戈达德宇宙飞行中心于1967年开始地球资源技术卫星可能性的设想研究,并计划命名为A、B、C、D、E、F六个卫星顺序(在发射第一个后,改名为1、2、3、4、5、6)。

1972年7月23日美国国家航空和航天局发射了第一颗地球资源技术卫星。

1975年1月22日又发射了第二颗卫星,为了便于人们了解这种卫星的性能和作用,美国宇航局将这种类型的卫星改名为“陆地卫星”。

陆地资源技术卫星1号是蝴蝶型的,重953公斤,星载仪器约重240公斤,为圆形近极地太阳同步轨道,轨道高度为905.5/918公里,轨道倾角为99.125°,运行周期为103.2分钟。卫星每天绕地球运行14圈,18天拍摄全球一遍。在轨道中,卫星观测到地面的条带为185公里。

第二颗卫星发射时,使它与第一颗

相差180°相位, 这样两个卫星合在一起重复观测同一地区的时间, 从18天缩短到9天, 这样有利于动态变化的监测。

地球资源卫星1号携带了下列四种仪器设备: 三台反束光导管摄影机(RBV), 多光谱扫描仪(MSS), 两台宽频磁带机, 数据收集系统。卫星上还有完整的通讯及数据处理系统。1978年1月地球资源卫星1号停止了工作, 它得到了比原来预期多得多的成果。

地球资源卫星2号的仪器装备中安放了一个热红外通道, 但这个通道没发生作用, 所以其上的传感器与1号相同。

1978年3月发射了第三颗地球资源卫星来接替1号卫星的工作, 这样由2号和3号卫星一起, 以9天的重复周期来探测地球。3号卫星上的传感器作了一些改进。

地球资源卫星发回了大量的地球信息数据, 这些数据已经广泛地应用于农林、地质、地理、水文、海洋、气象、环境监测(包括海洋污染监测)和军事侦察等各个领域。

西加毒素 (ciguatera toxin, ciguatoxin) 含于肉毒鱼类肌肉、内脏和生殖腺中的一类毒素的总称。肉毒鱼类是一类广泛分布在太平洋、印度洋、大西洋热带和亚热带海域, 包括笛鲷科、鲳科、鲷科、鲷科、刺尾鱼科、裸胸鲷科、隆头鱼科、革鲀科、鳞鲀科、裸颊鲷科和鹦鵒鱼科大约近400种鱼。对渔业开发和人类生命健康极有危害。

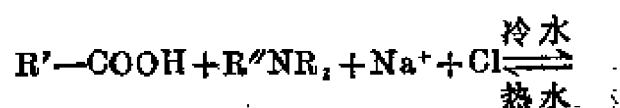
西加毒素为神经毒素, 中毒后常出现胃肠道和心血管系统症状, 产生感觉和运动障碍、呼吸麻痹而致死。毒素的化学结构至今尚未确定。不同毒鱼中发现的毒素的性质和生理活性不尽相同, 而且随海区 and 季节而有所变化。水溶性西加毒素可用沸水提取; 而脂溶性西加毒

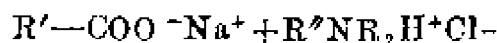
素常用乙醇作提取溶剂。已从一种海鲷(*Gymnothorax javanicus*)肉中分得西加毒素, 为一种不稳定化合物, 分子式为 $C_{55}H_{85}NO_8$, 分子中含有羟基、羰基和四级氮等基团, 对小鼠的毒性为0.5毫克/公斤。

西加毒素为外因性。起源十分复杂。藻食性肉毒鱼类摄食有毒海藻而将毒素蓄积于体内, 并可以转移到肉食性鱼类。

西佛碱 (Schiff base) 又称希夫碱。符合通式 $RCH=N-R'$ 的一类有机化合物。 R' 和 R 可为芳香烃或脂肪烃取代基。由醛和一级胺缩合失水而得。对碱稳定, 在酸中容易分解。芳香族的和许多脂肪-芳香类型的西佛碱, 可将等摩尔的醛和胺混合加热来制备。由脂肪醛和脂肪胺制备西佛碱时, 通常要发生进一步的反应而生成高分子量的化合物。据认为海水腐植质的形成过程包括西佛碱的生成, 即氨基酸和糖类发生缩合反应, 第一步就是在氨基酸的氨基和糖的醛(酮)基之间形成西佛碱。随后的反应包括重排、环化和脱羧过程等, 最后生成复杂的产物。

西罗瑟法 (Sirotherm process) 又称热再生法, 一种应用热再生树脂进行的离子交换水脱盐方法。热再生树脂是一类具有特殊结构的弱碱性离子交换树脂和弱酸性离子交换树脂的复合物, 在室温下它可以从水溶液中交换吸附一定量的盐分, 用加热至80—90℃的热水又可使盐分解吸。交换吸附阶段, 首先是弱酸性离子交换树脂的羧基质子向弱碱性的离子交换树脂的胺基转移, 形成可进行离子交换反应的结构, 而后进行交换吸附盐分:

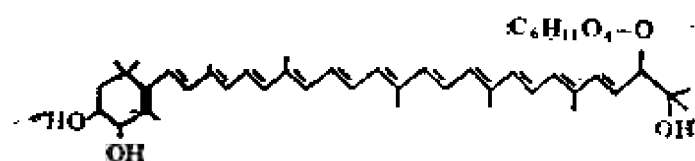




该平衡反应的温度敏感性很大, 显弱电解质性质的两种化学基团由于温度变化会改变反应的方向, 使吸附于树脂上的盐分又从树脂上解吸到溶液中。引起这种离子交换平衡的改变是由于热使水的离解度发生显著变化。当温度从25℃上升至85℃时, 氢离子和氢氧离子的浓度增大30倍, 而导致平衡趋于解吸方向。

该法以热水替代化学药品起树脂的再生作用, 具有很大的经济意义, 且可消除再生废液的环境污染问题, 是七十年代后出现的一种令人瞩目的离子交换新技术。但目前尚未达到实用化阶段。

束丝藻叶黄素 (aphanizophyll)



一种单鼠李糖苷型类胡萝卜素。紫色柱状结晶。熔点172—173℃。最大吸收带531, 494, 462nm (吡啶)。易溶于乙醇和吡啶; 可溶于丙酮和乙醚; 不溶

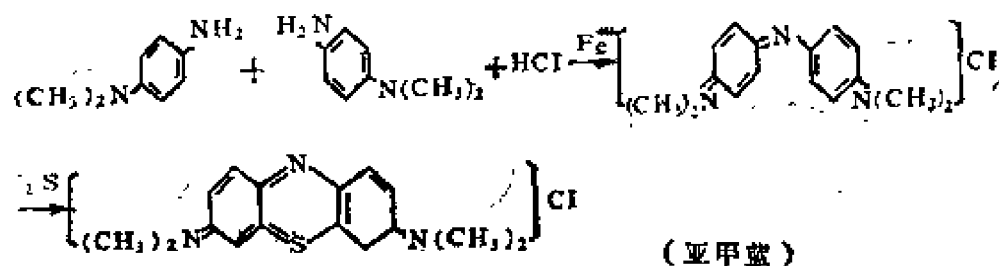
于苯、石油醚和二硫化碳。从蓝藻类的水华束丝藻 (*Aphanizomenon flos-aquae*) 中分离得到。

芒硝 (glauber's salt) 一种矿物 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)。白色或无色, 有时带有浅黄或绿色。味苦咸。呈芒状和颗粒状小晶体的聚合体。失去水分而成粉末状的无水芒硝。化学工业上用于提取元明粉和制造硫化碱和纯碱等。造纸工业中用于制造硫酸盐纸浆。玻璃工业中用于代替纯碱。医药工业中用作利尿剂和泻药。可由盐湖水或卤水采用冷冻法生产, 把卤水灌入冻硝的池子中, 在冬季低温的条件下, 芒硝的晶体就自然析出。

亚甲蓝法 (methy blue method) 测定硫化氢含量的一种方法。

1883年E.费希尔提出了亚甲蓝法测定硫化氢, 1909年J.D.克莱因等改进并用于海水分析。

在酸性条件和三价铁离子作用下, 海水中硫化物和对氨基二甲基苯胺反应生成亚甲蓝 (噻嗪染料) 反应式如下:



其蓝色强度与硫化氢含量成比例, 于670纳米波长进行光度测定, 与标准溶液比较, 即可得到海水中硫化氢含量。

海水中硫化氢是在缺氧情况下形成的, 硫化氢与氧接触时在酸性介质中迅速氧化为硫, 在中性溶液中缓慢氧化为硫酸盐, 为了准确测定海水中硫化氢,

取样后立即测定, 测定过程均使用无氧蒸馏水。假如样品不能立即测定可加入醋酸锌, 使之形成硫化锌沉淀保存。

另外亚甲蓝法对 H_2S 并不特效, 还原剂对此干扰, 例如 $S_2O_3^{2-}$ 在酸性介质也能形成 S^{2-} 。

亚佛加德罗定律 (Avogadro's

law) 1811年意大利科学家A.亚佛加德罗提出:在相同温度和压力下,相同体积的各种气体都含有相同数目的分子。故称亚佛加德罗定律。精确计算表明,在标准状况下,1摩尔理想气体占有22.414升的体积,称摩尔体积。而真实气体由于分子自身占有体积及分子间相互吸引力,其摩尔体积略有不同(见表)。

气 体	摩尔体积 (升/摩尔)
N ₂	22.391
O ₂	22.385
Ar	22.386
CO ₂	22.296
Ne	22.421
He	22.436
CH ₄	22.356
Kr	22.350
CO	22.387
N ₂ O	22.288
Xe	22.277

该定律提供了测定分子量和分子组成方法的依据,并推知原子是构成物质的最后不可分割的质点,分子是组成物质的可以独立存在和自由运动的原子集团。

真实气体的摩尔体积提供了海洋中各种气体单位换算的精确参数。

亚硝基法 (nitroso method)

测定海水中木质素磺酸含量的一种比色法。木质素磺酸是纸浆和造纸工业废弃物中的一种难分解的组分,是海洋环境的一种污染物和水团运动的示踪物。

木质素磺酸在酸性溶液中与亚硝酸盐反应形成亚硝基衍生物,后者在碱性溶液中通过互变异构形成有色的醌肟产物。在430纳米波长下测其吸光度。其

他酚类如牛皮纸木质素和树皮提取液中的单宁、胺类和某些无机物也能形成有色产物。采用10厘米液槽时5毫克/升的苯酚其净吸光度为0.300左右,10毫克/升的单宁为0.980左右。胺类形成黄色亚硝基产物或重氮化合物;在含硫化氢的缺氧水中能形成胶体硫。但对于一般的海水试样只须作腐植质的校正。

亚硝酸态氮 (nitrite nitrogen)
NO₂⁻-N, 见氮。

共价键 (covalent bond)

指两个原子结合时,通过共有电子对(通常每个原子供给一个电子)而产生的化学键(见化学键)。在单分子和大多数的有机化合物分子中,原子就是以共价键相结合的。如电子对不是平均共有而是偏属于某一原子时,即成为极性键。极性键因其电子对偏属的程度不同而具有不同程度的极性。共价键具有方向性和饱和性。极性键的极性逐渐增强到电子对脱离了一个原子而为另一原子所独有,即成为离子键,亦称电价键,它是由正负离子间的静电引力所产生的化学键。在海盐晶体中就存在电价键。

共沉淀 (coprecipitation) 某种沉淀形成时,将原不应沉淀的其他组分携带共同析出现象。对获得纯净沉淀不利,但分析化学中又常用共沉淀现象来富集某些微量元素,以达到可以测定的目的。

共沉淀法 (coprecipitation method) 富集微量元素的一种方法。

在正常情况下不沉淀的物质,或未达到溶度积而不析出时,当另一物质(捕集剂)沉淀时,却随之一同析出。此现象称为共沉淀。引起共沉淀现象可归因于吸附作用,混晶形成及包藏作用。在重量分析中共沉淀现象是不利的,但对富集微量元素却是个重要方法。

之一。该法已用于定量富集海水中微量元素，常用的捕集剂有金属氢氧化物、金属硫化物、含氧酸盐及适当有机沉淀剂。如用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 富集海水中微量元素As、Cr、Co、Ni、U、Ge、 V^{+5} 、Se、Zn；用 CuS 富集海水中Cd、Pb、Hg；用 BaSO_4 富集Ra、用 α -安息香酮/丙酮富集钍。

过失误差 (gross errors) 由于分析过程中操作上的失误和分析工作者的粗心（例如分析试样的溅失，称量或仪器读数的错误。或结果计算的错误等）所产生的误差。这类误差可通过小心操作而免除。

过保护 (over protection) 保护电势过负或保护电流密度过大的阴极保护（见阴极保护）情况。阳极附近最容易发生过保护，此时由于被保护金属结构表面产生大量的氢气，使附近溶液碱性化，容易引起金属材料氢脆（见氢脆）和有机涂层剥落，以及造成两性金属（如锌和铝）的碱腐蚀。此外，还可能引起附近金属设备的杂散电流腐蚀（见杂散电流腐蚀）。正常阴极保护电势一般控制在比自然电势负0.2—0.3伏的范围。海水中钢铁结构的阴极保护电势达到-1.10伏（相对于饱和甘汞电极）时，就会有过保护的危险。普通碳钢不容易发生氢脆性破坏，但是高强度钢在-1.0伏（相对于饱和甘汞电极）就可能由于过保护而引起氢脆破裂。在污染海水中的硫化氢能促进氢向金属中渗透而使材料发生脆变。为了避免发生过保护，在阳极附近的被保护体表面上需要设置护屏或用涂料覆盖。另外，需要经常检查阴极保护系统的工作状况和经常测量被保护物体的电势分布。以便将保护电势严格控制在正常范围内。

过渡元素 (transition element)

早期专指周期系第Ⅷ族（类）的元素。现指在d-电子层中d-电子数小于10（或生成的离子其d-电子数小于10）的元素，即是除第Ⅰ族以外的所有副族元素。有时也包括第Ⅱ族的副族元素。

过量挥发性物质 (excess volatiles) 海水中有一系列物质，包括Cl、Br、I、F、B、S和C等的离子和化合物，其含量比预料由岩石中溶出的量大，称为过量挥发性物质。过去曾认为这些物质来源于浓稠的原始大气。但后来浓稠原始大气的存在被否定了，这种看法也就抛弃了。现在认为海水中的过量挥发性物质来源于地幔的脱气作用。

过量函数 (excess functions) 非理想溶液可以采用活度系数和渗透系数来衡量它们的不理想程度。前者用于溶剂或溶质，后者只用于溶剂。如果衡量整个溶液的不理想程度，则用过量函数，也叫超额函数。

在等温下将 n_1 摩尔的组分1与 n_2 摩尔的组分2混合。若溶液是理想的，则 $\Delta V_{\text{混合}} = 0$ ， $\Delta H_{\text{混合}} = 0$ ，但 $\Delta G_{\text{混合}} \neq 0$ ， $\Delta S_{\text{混合}} \neq 0$ ，即体积和热焓不变，而自由能和熵则发生变化。对非理想溶液，这些函数的改变值均不为零。

过量函数，例如过量自由能 $\Delta G^{\text{过}}$ 由下式定义。

$$\Delta G^{\text{过}} = \Delta G_{\text{混合}}^{\text{实际}} - \Delta G_{\text{混合}}^{\text{理想}}$$

式中 $\Delta G_{\text{混合}}^{\text{实际}}$ 和 $\Delta G_{\text{混合}}^{\text{理想}}$ 分别为实际混合过程和理想混合过程的自由能变化。类似地还可以定义过量热函，过量熵等等。

过量函数在海水物理化学中得到广泛地应用。

过量氦 (excess helium) 1962年R.雷维尔和H.E.休斯提出，由海洋沉积物和岩石中的铀和钍的放射性衰变所

产生的氮,可能向上扩散而进入海水中。由海底进入海洋的氮称为“过量氮”。即比引进其他惰性气体的过程所输入的氮量多出的一部分。

过滤 (filtration) 让流体(气体或液体,特别是液体)通过多孔性物质的膜或层,使其与半固体或固体分离的操作。通过的液体部分称为滤液。人们通常用 0.45μ 滤器过滤的方法人为地区分出海水中的溶解物和颗粒物。通过这种滤器的海水样品中的全部组分(溶解的或分散的)都认为是溶解组分,其分析结果也归之为溶解态组分。当然,这种假定并不严格,因为有许多生物小颗粒(细菌等)和矿物小颗粒可以通过 0.45μ 的滤器。

这种划分还假定滤器的孔隙大小是均匀的,实际上这种情况很少,标出的滤器直径只是一个平均值。

尽管如此,用过滤的方法来区别溶解态物质和颗粒物似乎还是唯一适当的和实用的方法。

过滤海水样品象任何其他操作一样,有可能成为一种污染来源。在实验过程中滤器也可能吸存一定量的元素或化合物。此外,对生物颗粒(例如植物细胞)作机械处理,在过滤过程中尤其可能造成细胞膜的破坏,这样,胞间液将会放出并进入滤液中。

扩散 (diffusion) 由于微粒(分子、原子等)的热运动而产生的物质迁移现象。可由一种或多种物质在气、液或固相的同一相内或不同相间进行。主要由于浓度差或温度差所引起,而以前者为较常见。一般从浓度较高的区域向较低的区域扩散(严格讲,在不同相间,微粒应从吉布斯自由能较大的地方向较小的地方扩散),直到相内各部分的浓度达到均匀或两相间的浓度达

到平衡为止。扩散速度在气体中最大,液体中次之,固体中最小,并且浓度差越大,微粒质量越小、温度越高、扩散也越快。

海水中的水分子或电解质离子都有扩散能力。在运动的水团的边界范围之内,各种化学成分彼此相遇而进行反应;同样,在水团内部,各种化学成分也和它们的邻伴碰撞而相互作用;因此,在海洋中的某些化学反应速度仍有可能是受扩散过程所控制的。此外,许多重要的化学反应在与表面最紧接的“静区”中或在海洋沉积物的间隙水中进行,而在这些地方,扩散过程则是决定速率的步骤。

扩散电势 (diffusion potential)
见液接电势。

扩散电流 (diffusion current)
离子由本体溶液扩散到电极上进行电极反应而产生的电流。如果除扩散运动以外没有其他运动可使离子到达电极表面,那么电解电流就完全受电极表面上该离子的扩散速度所控制。在一定的电压下,受扩散控制的电解电流可表示为:

$$i_d = K(C - C_0)$$

式中 C 和 C_0 分别为离子在电极表面上和本体溶液中的浓度, K 为比例常数。当外加电压继续增加使电极电势变得更负时, C_0 就趋近于零,此时

$$i_d = KC$$

而扩散电流正比于溶液中离子的浓度而达到最大限度,不再随外加电压而增加。

上述比例常数 K ,对滴汞电极(见滴汞电极)来说,称为尤考维奇常数,它等于 $607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ 。于是:

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

这就是扩散电流方程式或称尤考维奇公

式。式中 i_d 为平均极限扩散电流, 代表汞滴自形成至落下过程中的平均电流, n 为电极反应中电子的转移数; D 为电极上起反应的物质在溶液中的扩散系数; m 为汞流速度, t 为测量 i_d 的电压时的滴汞周期。

上述公式是极谱定量分析的基础。

扩散电流方程式 (diffusion current equation)

见扩散电流。

扩散系数 (diffusion coefficient)

见菲克第一定律。

“托雷·卡尼翁”号油船事件

(Torry Canyon oil spill) 国际上著名的油船失事造成海洋石油污染事件。“托雷·卡尼翁”号是美国联合石油公司在利比亚注册的巨型油船。1967年3月18日该船运载11万8千吨科威特原油, 在英吉利海峡康沃尔海域触礁搁浅, 最后将船上大部分原油排放到海中, 油轮断为两截, 继而断为三截。英国空军为了减轻对本国沿岸海域的污染, 派出飞机炸沉了这艘船。为了驱散原油, 使用了250万加仑的化学消油剂。这场事件污染了140英里的近海海域, 大量石油渐渐漂到英国和法国的海滩, 毁坏了野生生物, 危及了海洋生态系统, 影响了海滨娱乐活动。化学消油剂及其芳香烃溶剂的毒性比原油更甚, 使英法两国蒙受巨大损失。

这次事件, 引起了国际上对海洋石油污染的重视, 也推进了《关于干预公海上油污染事故的国际公约》的签订。

按照传统国际法原则, 在公海上行驶的船舶, 除了船旗国之外, 任何国家不得对它行使权利。“托雷·卡尼翁号”失事地点发生在靠近英国的公海上, 英国炸沉了这艘油轮, 在当时引起

了一些争论。事实上, 在这种情况下仍然坚持传统的公海自由的原则主张, 显然是不适时宜了。于是, 1967年11月29日, 在布鲁塞尔签订了《关于干预公海上油污染事故的国际公约》。该公约作为对英国做法的一个肯定, 第一次确认了沿岸国采取措施防止沿岸海域污染的权利。

1969年底, 有关石油和油轮公司同意为这一事件赔款720万美元, 平均分给英法两国政府。

再现性 (reproducibility)

见精密度。

厌气性腐蚀 (anaerobic corrosion)

缺氧环境中金属材料的腐蚀。钝化金属(见金属钝化)在此环境中不能维持稳定的钝化状态, 容易发生局部腐蚀(见腐蚀形态)。另外, 土壤、海泥和通气不良的封闭处都是厌气性细菌生存繁殖的适宜环境。这里常常发生严重的细菌腐蚀(见细菌腐蚀), 因此厌气性腐蚀主要是指厌气性细菌腐蚀。与金属腐蚀有关的厌气性细菌有硫酸盐还原菌、硝酸盐还原菌和甲烷菌等。其中硫酸盐还原菌的危害最大, 在它参与下钢铁的腐蚀速率有时增大数十倍, 并多数呈局部腐蚀形态。

压力 (pressure)

在海洋化学上, 压力的概念相当于压强, 即单位面积上所受的力。它是海洋化学上的重要参数。常用的单位是巴和大气压。海水深度每改变10米, 压力改变1大气压左右。两者之间的一般关系为:

$$P(z) = P_0 + \int_0^z g(z) \rho(z) dz$$

式中 P_0 为海面上的压力, $\rho(z)$ 为深度处的现场密度, $g(z)$ 为重力加速度。在

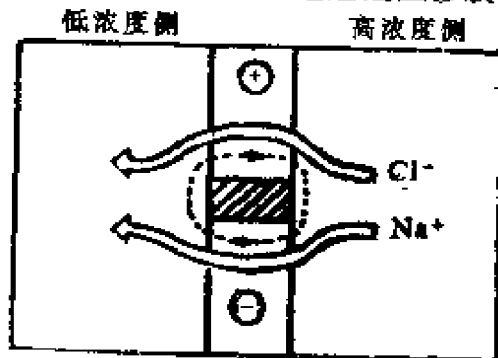
盐度为35, 温度为0℃的条件下。

$$P(z) = 1.033 + 0.1028126z + 2.38 \times 10^{-7} z^2$$

式中 $P(z)$ 单位为公斤/厘米², 深度 z 的单位为米。

压渗析法 (piezodialysis) 一种海水淡化方法。利用机械压力强制海水中的电解质(盐类)通过半透膜, 而淡水仍留在高压一侧, 从而达到水-盐的分离。

该法所用的半透膜称为压渗膜, 是一种特异的两性镶嵌离子交换膜, 阳离子交换基团和阴离子交换基团以极短的间距(例如 $<50\text{\AA}$)交替排列于膜中, 并各自构成贯通膜两侧的微通道。压渗析的基本原理如图所示。在压力作用下, 海水中电解质的正负离子分别与膜内交换基团的正负平衡离子进行交换迁移。发生在膜中两种正负电荷通道内的这种交换迁移, 相当于短路原电池构成一个闭合回路, 产生循环电流, 从而克服单性膜所固有的流动电位, 容许电解质的正负离子无阻碍地通过压渗膜。而



← 产生循环电流的离子流向

←····· 闭合循环电流

▨ 不透性膜材料

⊕ 阴离子交换区域

⊖ 阳离子交换区域

非离子性的水分子除了小部分与电解质离子缔合而一起通过膜之外, 大部分仍

将被阻留在高压一侧。

该法的特点是只要使海水中数量较少的盐通过膜就可使海水淡化, 能量消耗较少。压渗膜中的缺陷只使海水与盐一起透过, 而不致影响淡水的质量。浓差极化小, 结垢轻, 因此从原理上是一种较为经济的方法, 但目前尚未制得实用的压渗膜。目前处于研究探索阶段。

压渗膜 (piezodialysis membrane)

见压渗析法。

压缩率 (compressibility) 表征物体可压缩性的物理量。它等于物体单位体积中体积的减小量与所需压力增量之比值, 即

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

如加上等温的条件, 就叫等温压缩率(β_T), 即

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

式中 V 为体积。

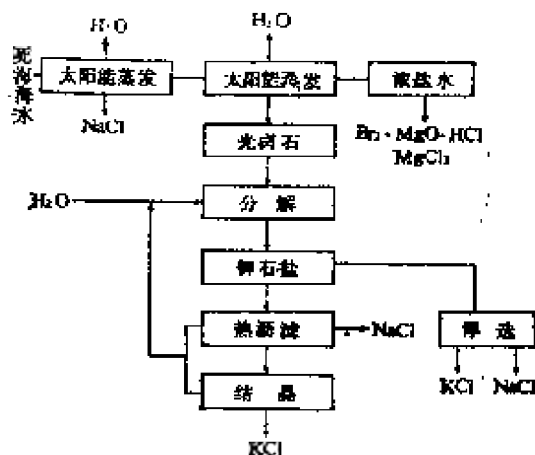
海水压缩率可直接测得, 亦可由声速的测定结果算出。

死海提钾 (recovery of potash from Dead Sea) 1930—1931年在死海的北端建立了第一个从死海海水提钾的工厂, 1937年在死海南端又建立了第二个厂。实际上这是第二次世界大战期间大不列颠联邦唯一的钾(和溴)源。那时年产11万吨氯化钾。1947—1948年曾遭到战争的破坏。1955年重新开始生产, 年产20万吨。随后又经一系列的发展, 到1977年, 年产120万吨。

死海中KCl的浓度在1%以上, 比一般海水高得多, 可用太阳能蒸发法生产(见图)。蒸发池分两部分, 先把死海海水打到第一部分中, 蒸去50%的

水, NaCl 与小量的 CaSO_4 一起沉淀。当光卤石快要结晶时, 就把它打到第二部分蒸发池中, 蒸发掉20%的水, 光卤石就结晶出来(混有 NaCl)。最后的浓盐水是 MgCl_2 和 CaCl_2 的浓溶液, 大部分放回到海中。有一部分用来生产溴、氧化镁、氯化镁和盐酸。

这样得到的光卤石含有20%的氯化钾, 与其他来源的光卤石比较, 它含粘土少, 几乎不含硫酸盐, 氯化钾含量也高。



死海提钾流程图

由光卤石(含有 NaCl) 分出 KCl 可分两步。第一步加水, 光卤石分解, 在固相中留下大部分 KCl 和 NaCl , 而液相则含有全部 MgCl_2 和少部分 KCl 。

固相是 NaCl 和 KCl 的混合物叫钾食盐。可通过浮选(见离子浮选)或热过滤和结晶的方法由钾石盐中分出氯化钾。

浮选时, 把钾食盐在合适的浓盐水中作成淤浆, 然后加入长链脂肪胺作浮选剂, 把这种混合物用泵打到浮选池。由这个池出来的泡沫富集了 KCl 。

死海工厂生产的钾, 主要采用热过滤的方法。其根据就是 KCl 在高温比在低温下溶解得多, 而 NaCl 在一个广泛的温度范围内溶解度几乎不变。在热过滤中, 固体钾食盐与 NaCl 饱和、 KCl 未饱和的热的循环浓盐水接触, KCl 溶

解, 剩余的 NaCl 用离心法除去。钾饱和之后把热盐水供给一系列真空结晶器, 在这里冷却之后, KCl 结晶出来, 分出钾的结晶之后, 把冷盐水重新加热, 并送回热过滤段。钾食盐中含有一些 MgCl_2 , 它在生产过程中的浓度不断地增加。为防止 MgCl_2 积累, 把循环母液减少一些送回分解段。

存在形式 (species)

人们最初研究海水化学的主要兴趣在元素组成方面。但是越来越清楚, 仅靠这些知识无法鉴别控制大洋海水组成的机理。海洋化学家为深入了解元素在海水物理化学、海洋沉积物化学、污染作用的本质以及生物化学循环中各种错综复杂的情况, 更需要知道各种元素的存在形式。

所谓存在形式就是元素在海水中存在的真实形式。例如非金属碘在海水溶液中可能以 I^- 、 IO_3^- 的形式存在, 亦可能以离子对、络合物或是有机碘化合物的形式存在。对金属元素来说, 除了自由离子、离子对、无机和有机络合物以外, 还可能与其他高分子有机化合物结合, 形成胶体或吸附在其他胶体上。

如上所述, 海水中元素可能同时以几种形式存在, 其中百分数最大的称为主要存在形式。直接检测元素的某种存在形式, 往往非常困难。而必须把动力学和热力学的理论与分析数据结合起来加以考虑, 即除了实验以外, 还要辅以理论计算, 才能确定元素的存在形式。

L.G. 赛冷用化学平衡的观点系统地研究了海水中元素的存在形式。他利用海洋与大气之间的氧化还原平衡关系, 得出海水的 pE 值(见 pE) 为 12.5。据此他决定了海水中各种元素的主要价态, 并根据化学平衡的原理确定了海水中元素的主要存在形式。

海洋中也存在不平衡的现象, 例如

按平衡计算,在海水的条件下,碘应以 IO_3^- 为主。但实际上,表层水中有相当数量的 I^- ,后者的浓度随深度而减少。这也许是由于靠近表层,海水中微生物的硝酸盐还原酶能把 IO_3^- 还原为 I^- 。类似地海水中还有其他物质的浓度,也不能用平衡的观点来解释。

值得注意的是,偶尔在海洋化学文献上出现这样一种术语,即“热力学上最稳定的存在形式”,似乎是用以表示海水中该存在形式浓度最大,这是不对的。因为“热力学稳定性”一语在任何情况下只能用于一个体系上,而不能用于任何一种存在形式。在一个热力学平衡体系中,把任何一种存在形式说成比其他存在形式更稳定,都是不恰当的。描述一个热力学体系,应该包括所有已知的存在形式,尽管某些存在形式以极低的浓度存在。

浓度最大的存在形式可以称为主要的存在形式。

有机农药 (organic pesticide)

以有机氯、有机磷、有机氟、有机硫、有机汞、有机铜等化合物为有效成分的一类农药。使用后其残留物能污染环境,并通过大气、河川径流等途径进入海洋环境,为危害海洋生态系统的一类有机污染物。其中有机氯农药滴滴涕、六六六、狄氏剂、艾氏剂、氯丹、环氧七氯、毒杀芬、七氯等因在环境中不易分解,污染较为普遍,已在海洋生物、海水和表层沉积中检出。

有机物转化 (transformation of organic substance) 有机物质的化学变化。在海洋中包括纯化学和光化学、生物化学或生物学过程、地球化学过程。这些过程的相对重要性与环境有关,但一般是生物学过程占优势。光化学变化只在海-空界面和表层海水中有

意义;氧化、水解等化学过程与海水的温度、含氧量、盐度、pH等有关;在沉积中进行的地球化学过程则比较缓慢。

被生物转化的化合物可分为三类:

- (1) 被生物用以取得能量和构成结构成分的不稳定化合物,如碳水化合物、氨基酸、脂肪酸、甾族化合物等;
- (2) 不易转化的化合物,包括天然生物合成的结构聚合物(如甲壳质)、由成岩作用和人类活动引入的污染物(如腐植质、多环芳烃、一卤化物等);很多海洋生物中不存在使这类化合物转化的酶,或者活性很低;
- (3) 高度稳定的化合物,如天然产生的油母质和污染物多氯联苯等,极大多数生物不能使之降解。在海水中的生物学转化,主要是微生物和浮游生物作用于第1类化合物的结果;在沉积物中的生物学转化,主要是由微生物、微型底栖动物、小型底栖动物和大型底栖动物的代谢过程所致。

有机物总体分析 (massive analysis of organics) 在海洋化学中一般指对海水试样中有机物质的总质量参数或有机混合物的综合性质的测定。如总有机碳(TOC)、溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)、总有机氮(TON)、溶解有机氮(DON)、颗粒有机氮(PON)、总有机磷(TOP)、溶解有机磷(DOP)、颗粒有机磷(POP)等有机元素含量;对紫外-可见光的吸收性质和强度,化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比值,对细菌降解的稳定性等。总质量参数能反映许多有机化合物的性质的总和,这些化合物在官能团、稳定性和反应性方面则各不相同。总体分析可用于研究海水中有有机物质的分布变化和有机元素的循环,并为有机物质的组成和性质提供

参数。进行有机物质总体分析时不需对个别化合物(类别)作分离,手续比较简单。但它一般不能提供特定化合物的资料。

有机-金属相互作用 (organo-metallic interaction) 海洋化学中常用的一个术语。一般指有机分子与金属离子之间的键合反应。主要包括:

(1) 金属与有机分子的碳原子呈共价结合,形成有机金属化合物,如烷基金属化合物甲基汞等;(2) 金属离子与羧基等结合形成有机酸的盐,如腐植酸盐、脂肪酸盐等;(3) 金属离子与有机分子中的给电子原子(氧、氮、磷、硫、砷等)结合形成配位络合物,如金属-腐植酸化合物等;(4) 金属离子与有机分子的 π 轨道结合形成不稳定的传荷络合物—— π 络合物。在天然的有机复合物中,常包括形成两种或多种键型的协同作用,例如螯合作用。在海洋天然体系中,除纯化学过程外,还包括生物化学过程。有机-金属相互作用可在海水、颗粒物、生物体、界面和沉积物中进行。但对这些过程的范围或强度还缺乏深入研究。

有机覆盖层 (organic coating layer) 海水中的悬浮颗粒物因自水中吸附溶解态有机物质而在表面形成的一个有机膜层。这种覆盖层使颗粒物与周围海水发生隔离,并改变原颗粒物表面的物理、化学性质。例如,对过饱和水中的沉淀作用来说,它不再具备晶核的作用;同时也阻止了在深层不饱和水中的溶解作用。可用于解释海水中碳酸盐的异常分布等。

有机促进剂 (organic promotor) 在海洋化学中一般指天然存在的能促进浮游植物生长繁殖的痕量有机物质。浮游植物的生长繁殖,除必需的无机营养要素的供应外,还需要某些痕量有机

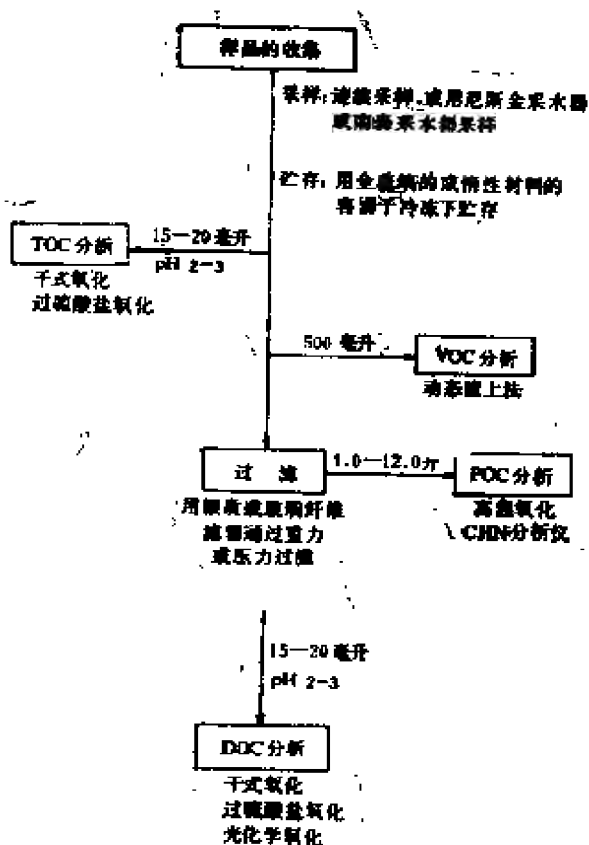
化合物的存在。例如多数浮游植物的生长需要海水中存在的一些B族维生素(维生素 B_{12} 、生物素、硫胺素);此外,一般认为某些海水有机物质(例如海水腐植质或黄色物质)具有螯合能力,能改变重金属离子在生物环境中的存在形式,或使有毒重金属离子(例如 Cu^{2+})失去毒性,或通过螯合作用促进对必需的痕量金属的摄取,使金属成为浮游植物细胞的微量养分。

有机碳 (organic carbon) 有机物质中所含的碳。用以表示海水、海洋生物、沉积物或其他样品中有机物质的含量。试样中有机碳的含量平均为有机物质总量的50%左右。海水中有有机碳的测定值可作为(1)研究海洋生产力的基本参数;(2)用于研究海水中有有机物质的分布、作用和循环;(3)作为预测水质的一项综合参数,并对近海有机物的污染状况作出鉴定。

有机碳可分为总有机碳(TOC)、溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)和挥发性有机碳(VOC)四种。理论上 $TOC = DOC + POC + VOC$,但实际上在测定TOC和POC的过程VOC会发生丢失(见挥发性有机碳)。在海水中的含量范围约为 $TOC = 0.5 - 3.0 ppm$, $DOC = 0.5 - 2.0 ppm$, $POC = 0.005 - 1.0 ppm$, $VOC = 0.01 - 1.0 ppm$ 。

不同海洋样品中有机碳含量的测定都是根据同样的原理:使试样中的有机物质氧化,用物理或化学方法测定氧化的产物——二氧化碳。关键在于确定氧化的完全性。对于TOC和DOC的测定,主要氧化方法有干式氧化法、湿式过硫酸盐氧化法和光化学氧化法(见总有机碳分析法)。一般干式氧化法所得的绝对值高于湿式氧化法,但结果的趋势是一致的。湿式光化学氧化法不能使颗粒有机物完全氧化,因此POC的测定主要采

用高温氧化法(见颗粒有机碳分析法)。分析VOC可用动态液上法(见挥发性有机碳)。各级分的分析流程如下图所示:



有效表面电荷 (effective surface charge)

见表面电荷。

有效浓度 (effective concentration) 活度的另一说法。溶液中溶质的活度即是该溶质在溶液中的浓度与活度系数的乘积(见活度)。

有效离子强度 (effective ionic strength)

见离子强度。

有效离子强度原理 (effective ionic strength principle)

见离子强度。

光化反应 (photochemical re-

action) 又称光化作用。由于光的作用而引起的化学反应。即物质分子在紫外线或可见光的照射下吸收光能而发生的化学反应。例如碳水化合物的合成、染料在空气中的褪色、胶片的感光作用等。范围很广, 可以是化合、分解、氧化、还原、取代、异构化和重排等化学过程。在海洋环境中, 光化反应可在海洋表面膜和表层水中进行, 但对其强度和范围还了解不多。人工高能紫外光下的光氧化反应, 可用于氧化海水试样中的有机物质, 作为测定有机元素(碳、氮、磷等)和有机束缚态金属元素含量及制备无有机物的海水之用。

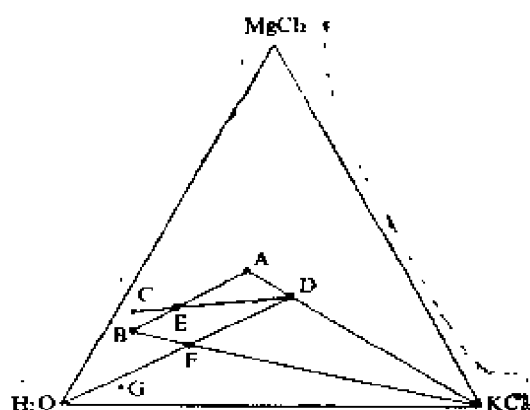
光化学氧化法 (photochemical oxidation method) 又称紫外光氧化法, 简称光氧化法。在高强度紫外光照射下进行氧化的方法。为湿式氧化法的一种。用于氧化水中的有机物质。在海水分析中可用于: (1) 溶解有机物的元素分析——碳、氮、磷含量的分别测定。即海水试样经氧化后测定相关元素的氧化产物——二氧化碳、硝酸盐+亚硝酸盐、磷酸盐的含量。(2) 估测有机结合态金属的含量。一般按氧化前后金属离子的浓度差测出。(3) 自海水试样中移去氮、维生素或其他有机化合物, 以制备无氮或无有机物的海水。

此法的优点: 处理样品的手续较少, 减少了受沾污的机会; 实现操作自动化比较容易。缺点: 紫外灯容易老化; 设备费用较高; 对某些有机物的氧化可能不完全。

光卤石 (carnallite) 化学式为 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 一种无色晶体(斜方晶系), 味道苦。海盐苦卤蒸发浓缩时, 较后阶段析出此种晶体, 是由苦卤生产氯化钾的中间产物, 可用于提炼金属镁和氯化镁以及制造盐酸等。

光卤石分解相图 (decomposition

of carnallite—phase diagram) 即 $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{KCl}$ 体系相图。如图所示, 光卤石 ($\text{MgCl} \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的组成可用A点来表示, 把它与组成为B的浓盐水混合起来, 其总组成为E, 它可分出平衡的浓盐水C和部分溶解的光卤石D。再让后者与水混合, 其总组成为F, 它可以分离出氯化钾和浓盐水B。将氯化钾分离出来即为产品。浓盐水B可循环使用。浓盐水C被打到蒸发



池中, 用于生产光卤石。

重复上述过程, 就可以由光卤石得到氯化钾。目前死海提钾就是以上述相图为基础进行生产的。在实际生产中, 代替纯水亦可用组成为G的洗涤水。

光敏作用 (photosensitization) 用某种波长的光照射某种物质, 本来不能产生光化作用, 但在加入另一种物质光敏剂后可引起光化作用的现象。如二氧化碳和水, 借叶绿素的帮助, 才能在可见光中合成碳水化合物。

当量 (equivalent weight)

代表元素或化合物在相互反应时的重量比例的一种数值。元素的当量是元素与8重量单位的氧或1.008重量单位的氢化合 (或从化合物中置换出上述重量单位的氧或氢) 时的重量单位, 以原子价除它的原子量即得。酸或碱的当量是以

式中可以置换的氢离子或氢氧基数除它们的分子量而得。例如, 硫酸 (H_2SO_4) 的分子量是98.08, 当量是 $98.08 \div 2 = 49.04$; 氧化剂或还原剂的当量是以它们在反应时获得或失去的电子数除它们的分子量而得。例如, 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 作为氧化剂时获得6个电子, 分子量是294.19, 当量是 $294.19 \div 6 = 49.03$; 氯化亚铁 (FeCl_2) 作为还原剂时失去一个电子, 分子量是126.75, 当量也是126.75。各物质相互反应时的重量, 同它们的当量成正比。知道了各物质的当量, 就可以算出它们相互反应时的重量比例。

当量浓度 (normality)

见浓度。

同位素 (isotope)

系指原子序数相同而原子质量不同的元素, 它们在周期表上占有同一位置。也就是说, 同位素的原子核中有相同的质子数, 不同的中子数, 它们的核外电子数是相同的。由于核电荷相等, 因此, 它们的化学性质基本相同。

天然存在的化学元素, 大部分都有同位素。例如, 天然铀就含有三种同位素: ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U 。它们的质子数都是92, 而中子数分别为146, 143和142。

同位素有放射性同位素和稳定同位素之分。有些同位素的原子核是不稳定的, 它会自发衰变, 放出不同的粒子和光子, 并转变成其它元素的原子核。这种具有放射性的同位素就叫做放射性同位素。存在于自然界的放射性同位素叫做天然放射性同位素 (它具有的放射性称为天然放射性); 用人工方法 (例如, 用反应堆、加速器等) 制造出的放射性同位素叫做人工放射性同位素 (它具有的放射性称为人工放射性)。与放

放射性同位素相反,有些同位素不具有放射性,其原子核是稳定的,这种同位素称为稳定同位素。

天然的和人工的放射性同位素通过于同途径进入海洋,因此,海洋中同样存在着各种天然和人工放射性同位素。

同位素分离系数 (isotope separation coefficient) 表示分离前后同位素混合物相对浓度的比例。将两种同位素分子的混合物进行一次分离操作后获得了浓缩与稀释两部分,假设浓缩和稀释部分各同位素组分分别为 $x, 1-x$ 原子为分数和 $y, 1-y$ 原子百分数(x, y 分别为两部分中欲浓缩的同位素所占的原子百分数),则

$$\text{分离系数 } \alpha = \frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}$$

$$\text{浓缩系数 } \varepsilon = \alpha - 1$$

若 α 值愈接近1,则两部分同位素组成很接近,说明分离效果不好; α 值与1偏离愈大,即 ε 愈大,则分离效果愈佳。故分离系数值的大小是衡量同位素分离方法好坏的标准。

海洋中分离氢同位素时就与分离系数有关。

同位素分馏 (isotopic fractionate) 在同位素混合物中,质量不同的轻重同位素由于物理-化学的作用,同位素会产生分离,轻同位素由于质量轻,比较活泼,易进入另一介质或另一相中,而重同位素由此得到富集,如用蒸馏法分离同位素时,轻同位素易进入气相,而重同位素留在液相中,氢与氘的同位素分离就是这样,又如 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 同位素的分离,在它们进行交换过程中,轻同位素容易进入有机质中,而重同位素在无机碳酸盐得到富集,这样碳在交换循环链上的有机质和无机碳酸盐中所含 ^{14}C 的放射性比活度就会产

生明显的差别,以上所产生的同位素分离,即通常所谓的同位素分馏。

大气中的二氧化碳和海洋碳酸盐进行交换时,碳酸盐中 ^{14}C 含量比例增加,比大气中的二氧化碳高1.6%。

为确定样品的同位素分馏效应,国际上采用南卡罗来纳底第层侏罗纪地层中产生的一种箭石(*Belemnitella americana*)做标准,称为PDB标准。每个样品用质谱分析测得的同位素之比与此标准直接比较,用 $\delta_{\text{样品}}$ 表示样品的同位素分馏效应,即

$$\delta = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{PDB}}}{R_{\text{PDB}}} \times 1000$$

式中 δ 即同位素偏差(或叫偏离)值表示同位素分馏效应的大小,其单位以千分值表示; $R_{\text{样品}}$ 为样品中同位素之比, R_{PDB} 为标准同位素之比。

如从碳同位素的分馏情况来看,碳酸盐中的 ^{13}C 高,而有机质中则以 ^{12}C 较高,海生植物中的 ^{13}C 比陆生植物高。

海洋环境中放射性同位素和稳定同位素所产生的同位素分馏是一个普遍的现象。

同位素交换反应 (isotope exchange reaction) 两种(或更多)分子内的一种元素同位素的原子相互交换位置的化学反应,叫做同位素交换反应。

早在1886年门捷列夫已经指出了分子间同一元素原子交换的存在,正是动力学的化学平衡概念的必然结果。但在同位素发现以前,这种过程无法用实验来证实,从发现天然放射性同位素之后,才有证实这种过程的可能性。现在,同位素交换反应已广泛应用于化学科学。

同位素交换反应有两种:即放射性同位素交换反应和稳定同位素交换反

应。

海洋中存在着许多天然和人工放射性同位素以及稳定同位素，海水是一个天然的多同位素（稳定的和放射性的）交换反应体系；海水与沉积物、与生物体及与悬浮物之间都存在着同位素交换反应。

同位素海洋学 (isotope oceanography)

见核海洋学。

同位素效应 (isotope effect)

在利用同位素的化学性质一致性的示踪作用时，在绝大多数情况下，如果示踪原子与被示踪原子是同位素时，它们在化学性质上几乎没有什么明显的区别。但应该指出，同位素的原子之间的化学性质严格说来是不完全相同的。尤其是原子量较轻的一些元素，由于同位素原子质量差异较大（如 ^1H 、 ^2H 和 ^3H ），使它们的化学性质有某些不同，这种现象称为同位素效应。在目前一般的实验中，由同位素效应所引起的误差在其实验误差的范围之内。只有在实验技术的准确度提高后才应予以校正。属于这一类应用范围的有：同位素交换、化学反应机理、化学分析、以及在生物化学、医学和海洋学中的研究等。

同位素载体 (isotope carrier)

放射化学的重要特点之一是高度稀释，这就决定了放射化学操作过程中载体的使用。凡能从溶液中载带下微量的放射性元素（或核素）的一切物质均称载体。载体有同位素与非同位素之别，载体元素与被载带的放射性元素（或核素）是同位素的称为同位素载体；非同位素载体则为载体元素与被载带的放射性元素（或核素）不是同位素。

由于海洋中的放射性元素（或核素）都是微量和超微量的，是一个天然的低浓体系。因此，在分离海洋环境中

某种放射性元素（或核素）时，也常用到同位素载体（或非同位素载体）。如在分离镭时常加 Ba^{2+} 作为其载体，把镭载带下来，而达到富集和分离的目的。

同位素稀释法 (isotope dilution method)

同位素稀释法的基本原理是：将已知放射性比活度的待测元素的放射性核素与其稳定同位素均匀混合和平衡之后，测定混合前后比活度的变化，即可计算出待测物质的含量。这一方法的特点是不要求将所测物质全部定量的分离出来，特别适用于复杂体系。同位素稀释法有放射性同位素和稳定同位素两种。这两种方法在二十世纪六十年代开始应用于海洋化学中。1960年 Wilson 报道了利用放射性同位素稀释法分析了海水中的铀，有的学者利用该法简单而快速的测定了海水中 ClO_4^- 离子的含量；1962年 F. D. Goldberg 曾利用稳定同位素稀释法测定了海水中的 Li。前者较为方便，后者由于要得到自然界中丰度较低的纯的稳定同位素并不容易，因此，应用范围没有前者广。

同质异能素 (isomeric nuclide)

见同质异能跃迁。

同质异能跃迁 (isomeric transition)

它是不稳定的原子核的一种衰变形式。原子核从不稳定的高能态跃迁到稳定的或较稳定的低能态，并且不改变其组成成分的过程，称为 γ 跃迁。 γ 跃迁时所放出的射线为 γ 射线，在绝大多数情况下发射 γ 射线的时间是很短的，所以一直认为 γ 跃迁是瞬时的，后来发现放射 γ 射线的跃迁也有几率相当小而它的衰变可以被观察到的，这就是所谓同质异能跃迁。具有同质异能跃迁的核素称为同质异能素。

铀在海洋中的衰变链中 ^{234}Th 进行 β 衰变（半衰期为24.1天）后的子体

^{234m}Pa 的同质异能跃迁就是一例。它是由能量较高的 ^{234m}Pa 经同质异能跃迁 (1.18 分) 变成能量较低的稳定态 ^{234}Pa 。 ^{234m}Pa 与 ^{234}Pa 即为同质异能素。

同离子效应 (common ion effect) (1) 在弱电解质溶液中, 加入和该弱电解质有相同离子的电解质, 因而降低弱电解质的电离度的效应。(2) 在电解质的饱和溶液中, 加入和该电解质有相同离子的强电解质, 因而降低原电解质的溶解度的效应。此种效应对微溶电解质特别显著。在化学分析中同离子效应应用很广。

1978年实用盐度 (Practical Salinity, 1978) 海水样品的实用盐度 (符号 S) 是根据电导率比值 K_{15} 来定义的。 K_{15} 是海水样品为 15°C , 压力为一个标准大气压下的电导率与质量比为 32.4536×10^{-3} 的 KCl 溶液在相同温度和压力下的电导率的比值。按定义, 当 K_{15} 值精确等于 1 时, 实用盐度正好等于 35。实用盐度通过比值 K_{15} 由下列方程式来确定:

$$S = 0.0080 - 0.1692K_{15}^{\frac{1}{2}} + 25.3851K_{15} + 14.0941K_{15}^{\frac{3}{2}} - 7.0261K_{15}^2 + 2.7081K_{15}^{\frac{5}{2}}$$

此式适应范围 $S = 2 - 42$

上式由联合国教科文组织 (UNESCO), 国际海洋考察理事会 (ICES)、海洋研究科学委员会 (SCOR)、国际海洋物理科学协会 (IAPSO) 的海洋学常用表和标准联合专家小组 (JPOTS) 制定的, 并先后经上述组织批准。

1982年1月联合国教科文组织海洋科学部, ICES、SCOR和IAPSO的主席发出通告, 建议所有海洋工作者从1982

年1月开始使用实用盐度。

上述盐标为以前盐标的1000倍。例如: 海水样品原来盐度值为0.035123 (即35.123‰) 时, 1978年实用盐度值就是35.123。

从上述盐度定义可知, 氯度和盐度都是独立参量。

1902年盐度 (Salinity, 1902) 1902年的盐度定义是: 一千克海水, 当碳酸盐全部变为氧化物, 溴和碘以氯置换, 有机物全部氧化后, 其所含固体的总克数。

这个定义建立在实验的基础上, 但这种测定方法, 由于干燥时易挥发性化合物容易损失, 残留物具吸水性, 难以测准其重量, 且其方法手续繁杂, 一个样品要化费几天的时间, 不能直接应用于海洋调查。根据海水组成的恒定性 (见海水组成恒定性), 可先测海水的氯度 Cl (见氯度) 然后再用下式算出盐度:

$$S = 0.030 + 1.8050 Cl \%$$

这个盐度定义和盐度公式在海洋科学中应用了66年, 1966年又提出了盐度的重新定义 (见盐度重新定义)。

1940年氯度新定义 (new definition of Chlorinity, 1940)

见氯度。

迁移电流 (migration current)

极谱法以测量滴汞电极上的扩散电流为基础。但滴汞电极对电活性离子 (见电活性离子) 除扩散力外还有静电吸引作用, 因此在一定时间内, 有更多的电活性离子, 指向滴汞电极表面而被还原, 于是观察到的电流要比只有扩散电流时高。这种由于静电引力所产生的电流称为迁移电流, 它与被分析的离子浓度间并无一定的比例关系, 应予以消除。

如在电解池中加入大量的非电活性的电解质, 则可减轻滴汞电极对电活性

离子的静电吸引力,使迁移电流趋近于零,从而达到消除迁移电流的目的。这种加入的电解质称为支持电解质。它能导电,但在此条件下不起电解反应,即所谓惰性电解质。一般支持电解质的浓度要比待测的物质的浓度大100倍以上。

廷德尔效应 (Tyndall effect)

1869年J.廷德尔发现,若令一束会聚的光通过溶胶,则从侧面(即与光束垂直的方向)可以看到一个发光的圆锥体,这就是廷德尔效应。其他分散体系也会产生这种现象,但是远不如溶胶显著,因此廷德尔效应实际上就成为判别溶胶与真溶液的最简便的方法。

休斯效应 (Suess effect)

大气中天然的二氧化碳包括 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{14}\text{CO}_2$,而 $^{14}\text{CO}_2$ 仅占总量 $10^{-10}\%$ 左右,是一种放射性(β 衰变)物质,半衰期为 5720 ± 30 年。天然 ^{14}C 的主要来源是上层大气,它是由宇宙射线中子与氮相互作用产生的。这样生成的 ^{14}C 很容易与氧或臭氧反应生成 CO_2 。

1860年(这是许多研究者选作参考的时间)以后,由于工业上开始大量燃烧矿物燃料(包括煤、褐煤、石油、天然气等)以及生产水泥煅烧石灰石,而放出大量的 CO_2 ,这种 CO_2 是非活性的,因此对大气中天然的放射性 $^{14}\text{CO}_2$ 起了稀释作用,这就是休斯效应,也叫工业效应或稀释效应。休斯效应常用 ^{14}C 活性减少的百分数来表示。

但自从核爆炸向大气引入人工 ^{14}C 以来,又产生了相反的效应,使 $^{14}\text{CO}_2$ 增加。

$^{14}\text{CO}_2$ 作为一种天然的示踪剂,可以研究海洋中物质的迁移循环。

伏安法 (voltammetry) 以测

定电解过程中的电流-电压曲线(伏安曲线)为基础的电化学分析法(见电化学分析法)。极谱分析法就属于伏安法。在这种方法中应用滴汞电极(见滴汞电极)作为工作电极(见工作电极)。通常将使用滴汞电极的伏安法称为极谱法。由加在两极上的电压与流过的电流画出的电流-电压曲线称为极谱或极谱图。

价电子 (valence electron)

一般指原子最外层能参加成化学键的电子。但在某些元素,特别是过渡元素的原子中,有时亦包括次外层的某些电子在内。元素的原子价和其他的化学性质一般为价电子数目所决定。

价因子 (valence factor) 海盐的价因子 W 由下式定义

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \sum (\text{离子} i \text{ 的浓度分数}) Z_i^2$$

式中 Z_i 为离子的电荷。海盐的价因子等于离子强度除以海盐总浓度的商。由于所用的浓度单位不同,海盐的价因子可有几种数值:1.081(体积摩尔浓度);1.245(重量摩尔浓度);1.161(当量数/千克水)。

自由度 (degree of freedom)

在已达平衡的物系中,能不改变物系内所含有的相数而可以独自变化的强度变量(一般可为温度、压力和浓度)的数目(见相律)。

自由能 (free energy) 亦称等温等压位,热力学上的一个重要状态函数,是表征物质体系在等温等压过程中最多可能作若干功的物理量。一般用 G 表示,它的定义式为

$$G = H - TS$$

式中 H 为焓(见焓), S 为熵(见熵)。

自由能的减少值等于体系在等温等

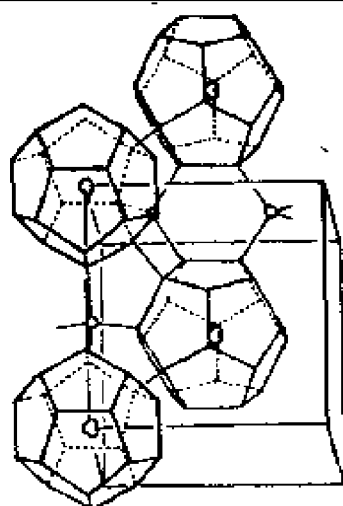
压下可逆过程中所作的最大有用功。在不可逆过程中, 体系所作的功必然小于体系自由能的减少值。在等温等压不作有用功的条件下, 自发变化总是朝自由能减少的方向进行, 直到体系达到平衡为止。

自由离子 (free ion) (1) 一种离子, 可存在于离子化气体中。其光谱和磁矩等性质不太受附近其他原子、离子或分子的影响。(2) 一种离子, 存在于水溶液中。水溶液中离子的概念是瑞典化学家S.A.阿伦尼乌斯于1887年提出来的。他当时发表了电离学说, 由于没考虑到溶质和溶剂间的相互作用, 而认为电解质在水溶液中离解成简单的自由离子。后来于1891年俄罗斯化学家卡布鲁科夫把水合理论与阿伦尼乌斯的电离学说结合起来, 认为电解质在水溶液中离解为水合离子, 而且水合作用就是电解质电离的原因。卡布鲁科夫关于水合离子的见解早已公认了, 现在所说的水溶液中的自由离子, 实际上就是水合离子。

自动催化 (autocatalysis) 化学反应产物之一, 能对其反应起催化作用的现象。例如乙酸甲酯水解时所产生的乙酸, 就能对水解本身起催化作用, 使反应速率加快。

自笼合体模型 (self-clathrate model) 1961年L.波林提出的一种液态水结构的模型。他认为液态水构成一种自笼合体, 即许多由带氢键的水分子形成的多面体笼子联成网络, 而在笼子空腔中包藏着水分子, 但这水分子并不与笼结构结合成键(见图)。

H.S.弗兰克等人曾对此理论加以定量地推演, 认为其中的多面体可以是由五边形包起来的十二面体, 包围的空间直径为 5\AA , 也可能存在其他的多面体, 包围着 6\AA 以上的空间, 这些空间容纳



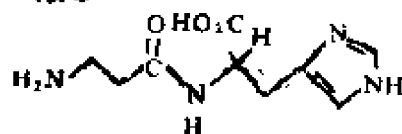
液态水的自笼合体模型

的水分子是“自由”的。

这个理论能解释一定温度、压力范围内水的 PVT 性质以及水的最大密度和结构上的可压缩性。

自然冷冻法海水淡化 (desalination by natural freezing) 一种海水淡化方法。冬季海水自然冻结结冰, 取冰融化即可得淡水。该法无需特殊的设备, 能量消耗很少, 而且产量较大; 但受地区和季节的限制, 淡水质量也较差。例如我国渤海仅辽东湾一地, 每年冬季结冰量达 2.5×10^9 米³, 脱盐率可达95%。

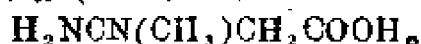
肌肽 (carnosine) $C_6H_{11}N_2O_4$



一种二肽。化学结构为 β -丙氨酰-L-组氨酸。熔点 260°C (分解)。 $[\alpha]_D^{25} + 20.5^\circ$ 。广泛分布于陆地哺乳动物、鸟类和两栖类肌肉中。海洋脊椎动物也有广泛存在, 并含于某些藻类如鱼栖苔藻 (*Acanthophora dendroides*, *A. delilei*, *A. spicifera*)、绵形藻 (*Spongomorpha saxatilis*)、厚线藻 (*Sarcocnema furcellatum*, *S. sinaioides*)

和钩沙菜(*Hypnea musciformis*)。在海洋无脊椎动物中不存在。自体生理意义不明。最近证明肌肽是一种嗅觉神经传递剂;并有加速创伤愈合的生理作用。

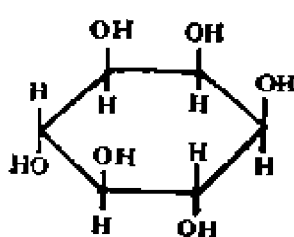
肌酸 (creatine)



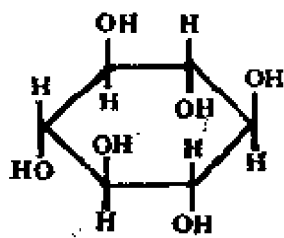
又称 α -甲胍基乙酸。存在于脊椎动物肌肉组织中的一种化合物。棱柱形晶体(含一分子结晶水)。分解点约293℃。溶于热水,难溶于冷水、乙醇、乙醚。为海水中的—种微量有机组分,浓度约为2微克碳/升。

肌醇 (inositol) $(\text{CHOH})_6$ 。

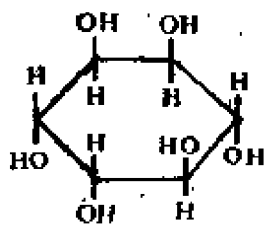
又称环己六醇。有九种立体异构体,两种为旋光对映体。其中肌-肌醇(mo-inositol)(1)广泛分布于动植物和微生物体中,具有生物活性,能调节脂质和糖类的代谢,是一种B族维生素,一般所称肌醇常是指肌-肌醇。生物体内还存在微量的间-肌醇(2)、手性D-肌醇(3)和L-肌醇(4)。



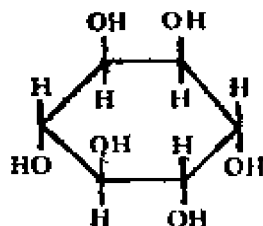
(1)



(2)



(3)



(4)

为海洋沉积物中检出的一类脂环多元醇。在年龄为 45×10^6 年的沉积物中仍能检出其存在。

钆 (gadolinium)

见镧系元素。

钇 (yttrium) 一种痕量元素。

它在海水中的主要存在形式是 YCO_3^+ , YOH^{2+} 和 Y^{3+} 。它和镧系元素、铕一起合称为希土元素。北大西洋深水中其浓度为0.15纳摩尔/千克。

杂散电流腐蚀 (stray current corrosion)

杂散电流亦称迷走电流,它是从电路中直接或间接漏散到土壤、海水或其他电解质溶液中的电流。由此引起的金属腐蚀称为杂散电流腐蚀。杂散电流源主要是一般电气铁道、接地电器、接地电源、电焊机和电化学工程系统等。直流杂散电流流入金属物体后,在流出部位造成严重电腐蚀,其腐蚀速率正比于电流密度;交流杂散电流所造成的腐蚀大约相当于直流杂散电流的1%。在海洋开发中,焊接作业的接地不当或接触不良,过于靠近外加电流阴极保护或其他直流用电系统,往往会造成海洋构筑物的严重破坏。防止杂散电流腐蚀的主要措施是正确接线和使用排流法(见排流法)。采用电气绝缘法和牺牲阳极法(见牺牲阳极法),也能收到一定效果。

色氨酸法 (tryptophan method)

测定海水中总糖浓度的一种光度法。将一定量的L-色氨酸、硼酸溶于浓硫酸中配成色氨酸-硼酸-硫酸试剂,与海水试样均匀混合并加热反应后测定520毫微米处的吸光度。可测溶解碳水化合物的最低浓度为0.1毫克/升;葡萄糖醛酸的光密度比单糖低40%,葡萄糖胺

和半乳糖胺不产生颜色。与不同单糖反应所得颜色强度基本相同,吸光度有加合性,而与单糖属戊糖或己糖无关。蛋白质类物质对测定无影响。此法的优点是操作简单,但不能区分试样中的单糖和多糖,只能得到总糖含量的平均值。已有自动分析系统。

色谱法 (chromatography) 又称色层法或层析法。对样品组分进行分离,测定的一类分析方法。

色谱法的原理是利用被分析试样中各组分在不同的两相中溶解-解析、吸附-脱附或其他亲和作用性能的差异,当两相作相对运动时,各组分在两相中反复多次受到上述因素的作用而得到相互分离。两相中有一相是固定的,称为固定相;另一相为流动的,叫做流动相。

现代色谱法已发展为多种不同的类型。大致分类如下:(1)根据流动相的物态,可分为气相色谱法和液相色谱法。(2)按固定相使用的形式,可分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法。

(3)按分离过程的机理,可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法和排阻色谱法。(4)根据动力学过程,可分为洗脱法、迎头法和顶替法。

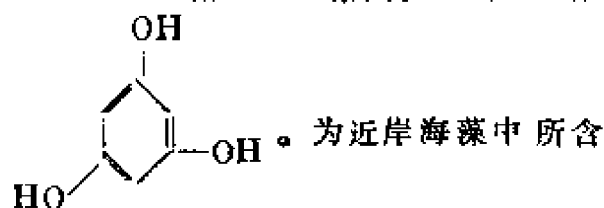
色谱法一般具有效率高、灵敏、快速等特点,特别适用于多组分复杂混合物和痕量物质的分离。其原理也可用于提取和制备方面。在化学、化工、生化、卫生、冶金、地质和环境科学方面应用很广。在海洋科学中普遍用于海水分析、海洋资源提取、海洋环境保护等方面。

色谱图 (chromatogram) 混合物经色谱分离后,利用被分离各组分的物理或化学特性,直接或间接地记录下的组分随时间或移动距离而分布的图象。其图形随所采用的色谱方法以及检测记录的方式而不同。在柱色谱中,按

照不同的动力学过程,洗脱法所得的是代表被分离组分的一系列色谱峰(或棒形图),而迎头法和顶替法的色谱图则是相应的一系列台阶。按检测记录的方式,微分型检测器记录出峰形,而积分型检测器则记录出台阶形色谱图。在纸色谱和薄层色谱中,被分离的各组分直接或间接地(喷洒显色剂或用紫外光照射)以斑点形式显示出来,也可用光密度计对组分色点作定量测定,以峰形显示出来。

色谱峰(或斑点)的位置在一定条件下可作为定性指标,峰(或斑点)的面积或峰高可作为定量测定的依据。

多元酚 (polyphenol) 分子中含两个以上酚羟基的酚类。如间苯三酚

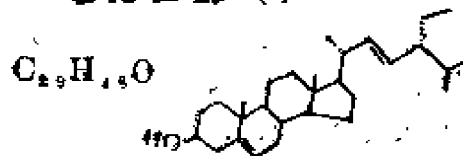


的一类弱酸性化合物,并能分泌于体外或细胞间。分泌的多元酚具有抗菌性能,并对其他藻类、附着生物和浮游幼虫具有毒性。在有氧条件下,多元酚与海水中的碳水化合物、氨基酸和多肽等发生缩聚反应,形成结构复杂的腐植质类物质。

海藻多元酚主要由间苯三酚及其衍生物所组成。其中分子量较高者具有单宁的性质,称为间苯三酚单宁类。具有络合金属离子的性质。

由陆地进入近海的木质素也具有多元酚的结构,是海洋环境中陆源有机物的一种标示物。

多孔甾醇 (poriferasterol)



一种甾醇。无色结晶。熔点 158°C 。 $[\alpha]_D^{25} - 49^{\circ}$ 。可溶于乙醚、氯仿、乙醇和丙酮。化学结构为 (22E, 24R)-24-乙基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇。最初从海绵 (*Cliona celata* 和 *Spheciospongia vesparia*) 分离得到。某些种类和藻类也有存在。

多甲藻素 (peridinin)

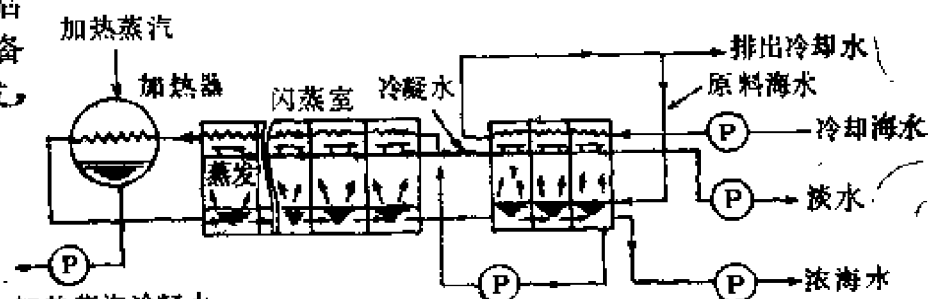


又称环沟藻素。一种甲藻特有的去甲基类胡萝卜素。对碱不稳定。最初从角藻 (*Ceratium*) 和多甲藻 (*Peridinium*) 中分离得到。柳珊瑚 (如 *Isis hippuris*) 中也有存在, 可能来自其共生甲藻。

多级闪急蒸馏法 (multistage flash distillation process) 一种海水淡化方法。海水经预热后引至一个压力较低的设备中, 使部分海水急速蒸发, 称为闪急蒸发, 简称闪蒸。剩余浓海水再依次进入压力更低的设备中逐级闪蒸。产生的蒸汽在海水预热管外冷凝即得淡水, 同时使管内的原料海水得以预热。整个装置由一系列串连的闪蒸室 (包括有蒸汽冷凝部分) 和外部加热器组成。靠近加热器的闪蒸室为第 1 级, 其次为第 2 级, 余类推。有贯流式和循环式两种流程。贯流式是使原料海水作为冷凝部分的冷却水, 从未级顺序通过各级而至首级, 逐级预热升温。然后由外部加热器加热至一定温度后再返回第 1 级闪蒸, 蒸汽在冷凝部分冷凝为产品淡水流出, 剩余海水依次送入第 2 级、第 3 级……至末级, 逐级闪蒸, 最后由末级作为废

弃浓海水排放。因为海水闪蒸所需的热量要由剩余海水的温度降低来补偿, 加之闪蒸后海水的盐浓度增大、沸点上升, 为维持海水能得以逐级连续闪蒸, 各闪蒸室要维持压力逐级降低。该流程的主要缺点是原料海水逐级闪蒸后即行排放, 不经济。现在大多采用循环式流程, 如图所示。该流程的末级浓海水仅小部分排放, 大部分仍与补充海水一起返回热交换系统, 进行循环闪蒸。虽然循环海水量较大, 但补充海水量较少, 费用较低。该流程的浓缩比一般为 2, 造水比为 10。用聚磷酸盐作阻垢剂时最高加热温度为 90°C , 加酸脱除碳酸可使最高加热温度达 120°C 。

多级闪急蒸馏法设备结构简单, 设备费用较低。由于加热与蒸发过程分离, 结垢危害较轻。所需热源为低压蒸



汽, 适于大型装置。在海水淡化方法中, 该法是比较经济的一种, 广泛为陆地和船舶淡化装置所采用。陆地大型装置一般用 10—40 级, 船用装置用单级至 2 级。全世界的陆地海水淡化装置约有 78% 采用该法, 约占总产水量的 89%。

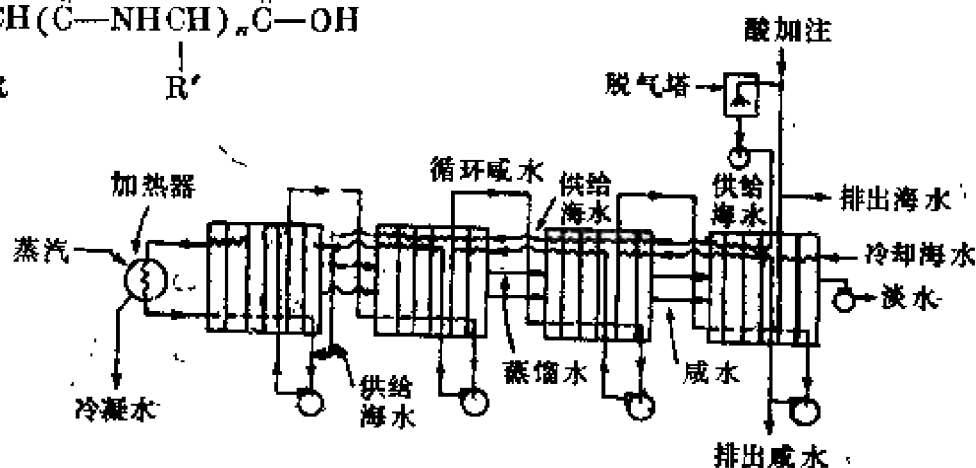
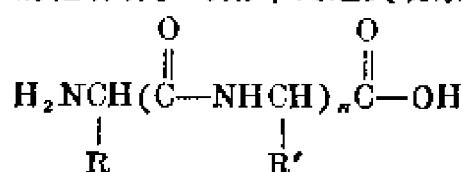
多层吸附理论 (polylayer adsorption theory) 1938 年 S. 布龙瑞尔、P. H. 埃米特和 E. 特勒三人 (简称 BET) 提出的气体在固体吸附剂上的吸附理论。他们接受了兰米尔理论 (见兰米尔公式) 中关于吸附作用是吸

附和解吸(或凝聚与逃逸)两个相反过程达到平衡的概念,以及固体表层是均匀的,吸附分子的解吸不受四周其他分子的影响等看法。他们认为,表面已吸附了一层分子之后,由于气体本身的分子间力还可以继续发生多分子层的吸附。当然,第一层的吸附与以后各层的吸附有本质的不同。前者是气体分子与固体表面直接发生相互作用,而第二层以后各层则是同分子之间的相互作用,第一层的吸附热也与以外各层不尽相同,而第二层以外各层的吸附热都相同,且接近该气体的凝聚热。

多层吸附理论亦可用于从溶液中吸附,而讨论海水中的吸附问题。

多肽 (polypeptide) 多个 α -氨

基酸单位通过肽键($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$)相互连接起来的化合物。可用下列通式表示:



根据分子中 α -氨基酸的数目分别叫二肽、三肽、四肽等。组成多肽的 α -氨基酸可以相同或不同,但天然多肽或蛋白质水解所得的多肽都是由不同的 α -氨基酸所组成的。例如催产素(一种激素)就是一种天然存在的多肽。分子量在10000以上的多肽一般看作蛋白质。蛋白质水解过程的中间阶段有多肽生成。

在海水的有机组分中,多肽属于结合氨基酸的一部分。

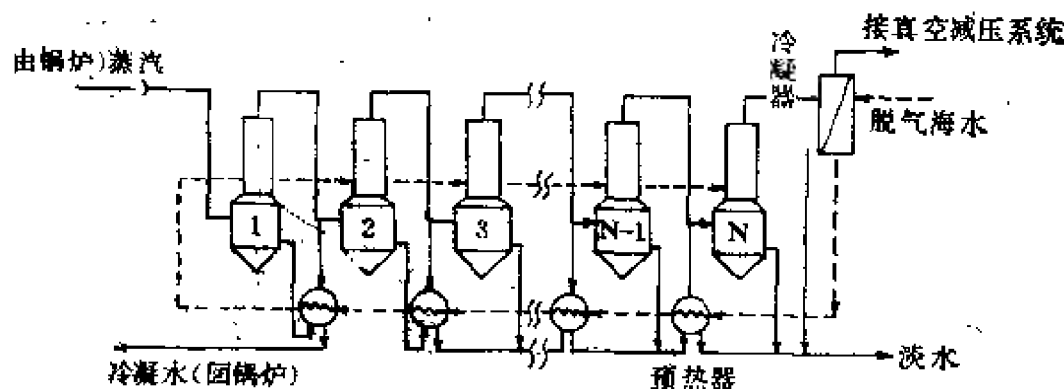
多相平衡 (polyphase equilibrium) 多相体系中相间的物理与化学平衡。多相平衡的规律可用相律来讨论,它对海水资源利用有着重要意义。

多效多级闪急蒸馏法 (multieffect multistage flash distillation process) 由多级闪急蒸馏装置分划为若干效,互相串联和搭接而成的一种淡化方法。一种典型的流程如图所示。

该法的特点是综合多效蒸馏和多级闪急蒸馏(见相应的词条)的优点。多级组合使各效的操作温度和浓缩比可以分别加以控制,从而提高加热温度范围和浓缩率,避免 CaSO_4 垢的形成。多效组合还能提高热利用率。缺点是设备和流程比较复杂。美国盐务局曾建造一座日产3800吨淡水的试验装置,采用3效66级,最高加热温度为121℃,造水比

20;后来改为4效76级,最高加热温度达176℃。

多效真空蒸馏法 (multieffect vacuum distillation process) 一种海水淡化方法。基本原理与一般化工单元操作中的多效蒸发相同,如图所示。把多个真空蒸发器串联。海水脱气(为



防止结垢)后经预热进入第1个蒸发器,在此由外部加热蒸汽间接加热。产生的蒸汽称为二次蒸汽,引入第2个蒸发器作为加热蒸汽使用。其蒸发后剩余的浓海水也进入第2个蒸发器。其余的蒸发器也按相同的方式操作。这种蒸馏方法称为多效蒸馏。串联的蒸发器个数称为效数。第1个蒸发器称为第1效,由第1效的二次蒸汽加热的蒸发器称为第2效,余类推。最末一效与真空减压系统相连,以保证自首效至末效的蒸发器内压力依次降低,浓海水的沸点也依次下降,从而能实现前一效中的二次蒸汽对后一效浓海水进行加热。自二效后,各效的冷凝水即作为产品淡水。原料海水依次在各效逐渐蒸发浓缩后,最后于末效排出。该法的效数越多,热利用率越高,但设备建造费用越大。最宜效数由两者均衡抉择。对于大型陆地淡化厂一般用10—20效,产水比可高达15—20。

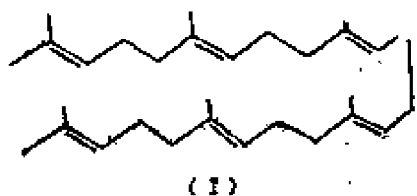
该法是最先采用的大型化海水淡化方法。美国内务部于1961年首先在得克萨斯州弗里波特建造一座日产3800吨淡水的实验工厂(12效,后改为17效)。主要缺点是结垢严重,建造费用较高。但其热利用率高,浓缩率大,因此目前仍常为大型厂所采用。近年来还研究与闪急蒸馏法组合,以提高经济效益。日本也用该法由海水浓缩制盐,一般采用

4效。

多核羟基络合物 (polynuclear hydroxo complexes)

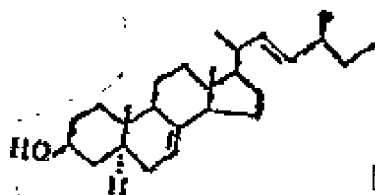
见羟基络合物。

多烯烃 (polyolefine) 分子中含两个以上碳-碳双键的不饱和脂肪烃。以微量存在于海洋浮游植物、底栖藻、陆地植物和某些海洋动物中,为生物所合成的一类特征的烃。在海洋生物中检出的如角鲨烯(1)和顺-廿一碳六烯-3,6,9,12,15,18(2)等。它们不存在于古代海洋沉积物和石油中,在区分海洋中来自生物和来自石油污染的烃类方面,多烯烃是有价值的指示物。



多萜海盘车甾醇 (amuresterol)

一种甾醇。熔点151—152°C。



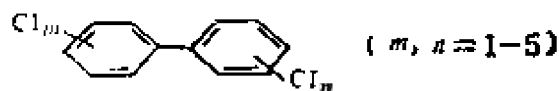
$[\alpha]_D^{25} + 4 \pm$

2°。化学结构为(22E)-

27-去甲-(24s)-24-甲基胆甾-7, 22

-二烯-3 β -醇。从多棘海盘车 (*A. amurensis*) 和海星 (*Leiaster leachii*) 中分离得到。

多氯联苯 (polychlorinated biphenyl) 又称聚氯联苯。简称PCB。以联苯为骨架符合通式 $C_{12}Cl_nH_{10-n}$ ($n=1-10$) 的氯代烃。



理论上可能有210种异构体。工业上一般用联苯经氯化作用制备, 所得产物为多种异构体的混合物, 不作分离, 只标示平均含氯量。为液体或蜡状固体。难溶于水, 易溶于有机溶剂或油脂。沸点范围270—420℃。耐热, 能抵抗氧化剂和酸碱的作用; 除一氯和二氯联苯外不易燃烧。介电常数很高, 为优良的绝缘体。广泛用于电器、化工、食品、造纸、制药等工业部门。大量用作电容器和变压器中的绝缘油, 其余用于热载体、增塑剂、机械油、涂料和制备无碳纸等方面。

多氯联苯于1881年被首次合成, 三十年代开始在工业上应用, 六十年代发现其对环境的危害。为一类持久性的环境污染物。目前污染面涉及海洋及其他水域、土壤、大气、陆地作物、食品和人类, 甚至在南极企鹅和北冰洋鲸鱼体内都检出有多氯联苯。常以高浓度残留于海洋生态系中。在环境中的降解速度很慢, 稳定性高于滴滴涕, 能在生物体内积累并发生毒害作用。七十年代以来, 许多国家已开始对多氯联苯的生产和使用采取限禁措施。污染源受到一定的控制。

目前海水中多氯联苯的含量高于滴滴涕, 约为毫微克/升级, 在海洋表面微层和颗粒物中的浓度更高。海洋生物

受多氯联苯污染的程度与营养阶层和体内脂肪含量有关。其顺序为哺乳动物>海鸟>鱼类>无脊椎动物>浮游植物。在哺乳动物皮脂中的含量比海水中可高6—7个数量级。高氯异构体易于在生物体内积累, 低氯异构体相对容易代谢或排出。多氯联苯对海洋生物的毒性与滴滴涕相似。由于多氯联苯的污染, 世界范围内一些海区曾出现大批海鸟死亡、蛋壳变薄、幼雏奇变和种群衰落以及海狮流产、幼狮死亡的现象。多氯联苯通过鱼贝类海产品、水、空气和其他食物进入人体; 孕妇、乳母体内残留的多氯联苯, 可通过胎儿和乳汁进入婴儿体内。

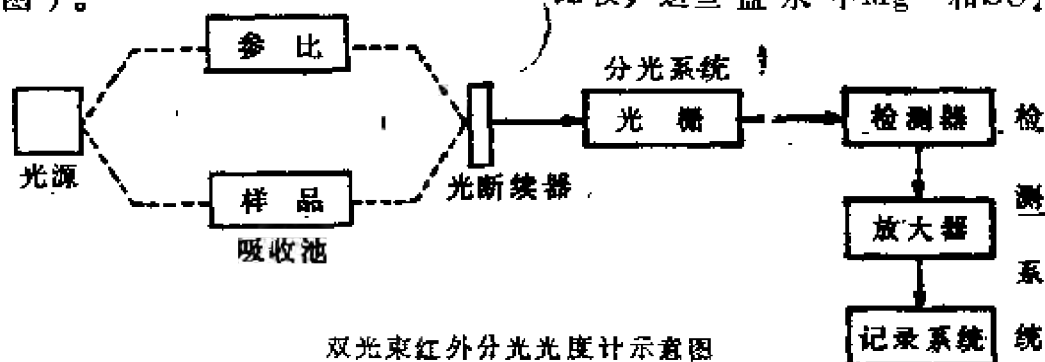
多糖 (polysaccharide) 也称聚(合)糖。能水解生成许多单糖的糖类。为单糖的缩聚物。一般为非晶体物质。多数难溶于水, 有些能形成胶体溶液。在自然界分布很广, 最重要的如淀粉、纤维素和糖原等。多糖分子量很大, 按分子形状可分为直链和支链两种。由一种单糖构成的叫纯多糖, 由两种或两种以上单糖构成的叫杂多糖。多糖是海藻的主要成分, 并具有经济价值。海藻工业中的藻胶、褐藻酸、褐藻糖胶、海带淀粉、琼胶、卡拉胶、红藻淀粉等, 基本成分都是多糖或多糖的衍生物。

多糖也存在于海水溶液和海洋沉积物中。但自海水中分离和测定都比较困难。其鉴定一般是通过水解特征和水解产物来判断。海水中溶解态多糖总量的测定, 须通过一定量水解的程序, 测得水解前后的游离单糖含量, 两者的差值即为多糖含量。海水中多糖的含量一般高于单糖。

红外吸收光谱法 (infrared absorption spectroscopy) 分子吸收光

谱法的一种。系利用物质对红外光区电磁辐射的选择性吸收特性来进行结构分析、定性鉴定和定量测定的一种方法。在红外线的照射下,物质的分子选择性地吸收其中的某些频率而形成一些吸收谱带,称为红外光谱。分析化学中经常使用的是2—25微米这一红外区范围。分子吸收红外线后被激发到较高的振动能级,所吸收的红外线频率(能量)与分子振动的能阶距相等。不同结构的分子具有不同的振动能级,因而出现代表分子结构的各不相同的红外光谱。

红外光谱仪多系双光束自动记录型式(如图)。



双光束红外分光光度计示意图

仪器由光源、吸收池、分光系统和检测系统四部分组成。常用的光源有硅碳棒和奈恩斯特棒两种,当加热至1200℃及1800℃时发射出红外线。光线分成两束能量相同的光,分别照射在样品池和参比池上。吸收池常采用氯化钠薄片作透光窗。分光系统一般用光栅作为分光元件。检测部分常采用热电偶、热敏电阻、高阻池及硫化铅、硒化铅光导管等进行检测。

红外光谱法主要应用于有机化合物的定性鉴定和结构研究。在海洋化学中主要用在类脂、腐植物质等结构鉴定方面。

红外光谱法的主要缺点是灵敏度一般不如紫外光谱法,而且它只有鉴别能力而无分离作用。因此对一些复杂分子的解析,一般尚须与其他分离和分析

的手段相配合。

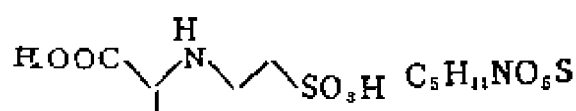
红海热盐水 (hot brines of the Red Sea) 红海中部(北纬21°17', 东经38°02'附近)有三个海渊,即阿特兰蒂斯I号海渊、发现号海渊和链号海渊。都是以其发现者的调查船命名的。它们的最大深度均在2000米以上。三个海渊的面积合计约70平方公里。1971年2月阿特兰蒂斯号海渊最深处卤水的温度高达59.2℃,而且每年增加0.63℃。这些热盐水比重大(1.2),盐度较一般大洋高8—10倍,具还原性,溶解氧甚少,或完全没有,pH小于4。与海水比较,这些盐水中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量

低,而 Ca^{2+} 高。重金属组分比正常海水富集30—150倍(如Cu、Co、Pb、Ni等),甚至高达1000—80000倍(如Fe、Mn、Zn等)。可能是地热水从沉积物中把它们沥洗出来的。

据估计,仅阿特兰蒂斯号海渊就含有3800万吨的热盐水,再加上与其共生的重金属泥一起构成具有巨大经济价值的海洋化学资源。

红藻淀粉 (floridean starch) 存在于红藻细胞内的一种贮存糖。可用热水提取,加酒精沉淀析出。结构和性质与胶淀粉和肝糖相似,水解产物主要为D-葡萄糖,大部分以 α -1,4糖苷键结合,有分枝链存在。

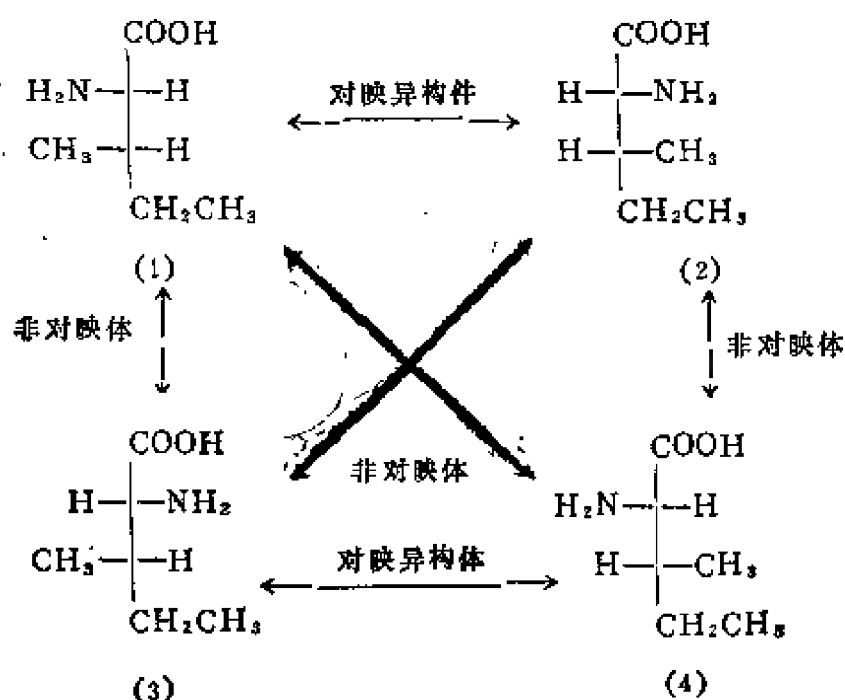
红藻酸 (rhodolic acid) 一种



红藻特有的酸性氨基酸。熔点258℃。 $[\alpha]_D^{25} -1.15^\circ$ (1N NaOH)。化学结构为N-(2-磺基乙基)-丙氨酸。从角叉菜 (*Chondrus acellatus*)、银杏藻 (*Iridaea cornucopie*) 和 *Neodilsea yendoana* 等红藻用离子交换色谱法得到。

异亮氨酸 (isoleucine)

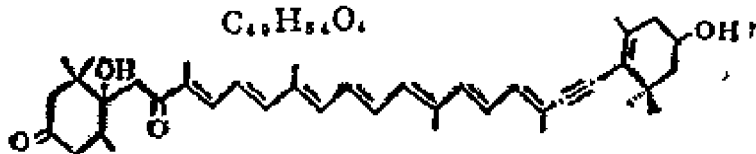
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。
又称异白氨酸或α-氨基-β-甲基戊酸。一种中性氨基酸。分子中有两个手性碳原子，有四种旋光异构体，即L-异亮氨酸(1)、D-异亮氨酸(2)、D-别异亮氨酸(3)、L-别异亮氨酸(4)。它们之间互为对映异构体和非对映异构体的关系：



其中L-异亮氨酸为构成生物体内蛋白质的氨基酸。L-异亮氨酸由生物体进入沉积后，在沉积内缓慢发生差向异构化 (C₂外消旋化)，即L-异亮氨酸部分地向D-别异亮氨酸转化，D-别异亮氨酸/L-异亮氨酸比值随时间的推移而增加，形成两者的混合物。由于L-异亮氨酸的差向异构化速度远高于其分解速度，因此可利用地质体特别是海相沉积物有孔虫和骨化石中的D-别异亮氨酸/L-异亮氨酸比值，

以推算沉积物的年代、古地温和沉积速度。

异貽贝黄素 (isomytiloxanthin)



一种类胡萝卜素，貽贝黄素的异构体 (见貽贝黄素)。存在于食用貽贝 (*Mytilus edulis*) 中。

9-异腈基普普基烷 (9-isocyano-)

pupukeanane) 一种三环倍半萜异腈。

油状物。异臭味。

从海绵

Hymeniacidon

sp. 分离得到,

含量0.8%。对

鱼类和某些甲

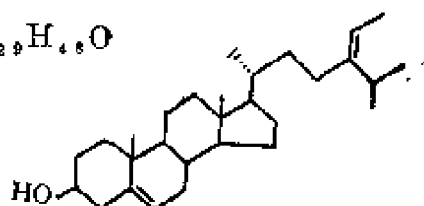
壳动物显示明

显的毒性。毒

素本身为该种海绵用以回避螺蛳类海牛 (*Phyllidia varicosa*) 捕食的一种防御物质。*P. varicosa* 的分泌物中也分离出该化合物。

28-异褐藻甾醇 (28-isofucos-

$C_{29}H_{48}O$



terol) 一种甾醇。熔点135.5—

136.4°C。[α]_D-35.8°。化学结构为

(24Z)-24-甲基胆甾-5, 24(28)-二

烯-3 β -醇, 属于褐藻甾醇的异构体(见

褐藻甾醇)。从绿藻类的绿管浒苔

(*Enteromorpha linza*) 中分离得到。

还分布于刚毛藻(*Cladophora flexu-*

osa)、肠浒苔(*Enteromorpha intesti-*

tinalis) 和石莼(*Ulva lactuca*)。

异酸 (iso-acid) 又称异构酸或

异式酸。链端具有异丙基或脂肪链倒数

第二个碳原子上连有甲基支链的脂肪

酸, 即 $(CH_3)_2CH(CH_2)_nCOOH$ 。如

14-甲基十五烷酸 $(CH_3)_2CH(CH_2)_{12}$

$COOH$ 。为海洋生物和细菌、沉积类脂

物中的一种微量组分。细菌产生异酸的

能力高于其他生物, 因此异酸在脂肪酸

中的相对含量, 可作为判断海水、海洋

沉积和颗粒物中细菌活力大小的根据。

防污漆 (antifouling paint)

是一种能够杀害或驱除附着生物而使金属表面不受污损和腐蚀的专用涂料。

最初用于船舶舰艇, 后来逐渐用于可能遭受生物污损(见生物污损)的各种金属结构和设备。

防污漆除含一般涂料成分之外, 还含有大量生物毒剂和溶蚀剂。生物毒剂能微溶于水, 常用的有氧化亚铜、氧化汞和有机锡化合物。溶蚀剂一般采用松香, 在它被海水慢慢溶解的过程中, 毒剂逐渐释放出来。按照毒剂释放方式, 防污漆可分为两种类型。

一种是溶解型。含毒剂较少, 毒剂随漆膜同时溶解, 有效期约一年。另一种是接触型。含溶蚀剂较少, 含毒剂较多(约占漆膜重量的80%), 在毒剂溶解过程中漆膜不溶解。成膜物质采用耐水性强的乙烯树脂和氯化橡胶等, 有效期三年, 使用比较普遍。防污漆广泛用于船体的水线以下部分和海水管内壁。防污漆也具有防止霉菌生长的作用, 在热带及亚热带地区常用来涂饰机床、仪器、电机和电器等, 故亦称为防霉漆。

防吸附物理涂汞电极 (anti-adsorption physically coated mercury film electrode) 带有防吸附膜的物理涂汞电极(见物理涂汞电极), 用蒸馏水冲洗, 插入1.0%的褐藻酸钠溶液中, 慢慢抽出电极, 并立即插入0.1N HCl或饱和的CaCl₂溶液中, 约半分钟抽出, 电极上即形成一层褐藻酸膜或褐藻酸钠膜。用蒸馏水冲净即可使用, 前者适用于酸性样品, 后者适用于碱性样品的分析。褐藻酸膜在酸性溶液最稳定, 而褐藻酸钙膜在碱性样品中最稳定。

防吸附物理涂汞电极配以灵敏的极谱仪, 可直接测定污染水及海水, 因它防止了水中表面活性剂、有机物、悬浮

体对电极的吸附,从而大大地提高了电极的灵敏度和再现性,是当前环境分析及电化学分析中十分有用的电极。

防垢剂 (antiscaler) 一些化学药品的通称,把这些化学药品加入能结垢的水中,就可以防止结垢(见垢)。防垢作用是以各种机理把能形成垢的阳离子例如 Ca^{2+} 保持在“溶液”中来实现的。

例如无机聚磷酸盐就是一种常用的防垢剂。当开始形成垢(CaCO_3 和 CaSO_4)的细小晶体时,磷酸根离子就吸附在这些晶体上面,阻止其进一步增长,起了防垢作用。

防蚀设计 (non-corrosive design) 为防止和减轻金属构筑物的腐蚀损害所进行的合理设计。对于海洋环境中的金属构筑物,主要包括有:1.正确选材与配合;2.合适的几何构型;3.杜绝结构上的松动和缝隙;4.消除内应力,避免过负荷;5.排除加工与焊接时所造成的腐蚀隐患;6.进行表面处理,采用保护涂层;7.施加阴极保护(见阴极保护)与缓蚀剂(见缓蚀剂)等。在海洋开发中,防蚀设计是维持机器运转和延长设备寿命的重要措施,因此具有很大的实际经济效益。

防锈漆 (antirust paint) 依靠自身固化后形成的附着膜,来防止或减轻金属材料表面腐蚀的涂料。防锈漆的重要成分是成膜油脂(如干性油料、树脂和沥青等)和防锈颜料(如铅丹、锌铬黄、氧化铁、氧化锌、偏硼酸钡、锌粉和铝粉等),其次是稀释剂(如松节油、汽油和二甲苯等)、固化剂(如聚酰胺、对甲苯磺酰氯和过氧化苯甲酰等)和增塑剂(如苯二甲酸二丁酯、氯化联苯和胶泥改进剂等)。防锈漆品种繁多,适应性强,并且施工方便,是防止金属腐蚀的重要材料。在海洋环境中

使用的防锈漆一般具有良好的防锈性、耐磨性、封闭性、附着性、耐海水性、耐曝晒性、耐过保护性和配套性等。防锈漆有底漆和面漆之分。应用较多的防锈底漆有红丹防锈漆、铁红防锈漆、硼钡防锈漆、锌黄防锈漆和灰酚醛防锈漆等品种。防锈面漆有沥青漆、氯化橡胶漆、环氧树脂漆、乙烯树脂漆、酚醛树脂漆、醇酸树脂漆和聚氨酯树脂漆等。

阳极 (anode)

见电解电池。

阳极保护 (anodic protection) 基于金属钝化原理(见金属钝化),对腐蚀性介质中的金属材料通过适当的阳极极化电流,使表面形成耐腐蚀性的钝化膜并维持其钝化状态,从而显著降低金属腐蚀速率(见腐蚀速率)的电化学保护措施,称为阳极保护。该方法通常适用于具有强腐蚀性和氧化性的介质,以及金属能够发生阳极钝化的体系,例如碳钢在硫酸、磷酸、硝酸和苛性钠溶液中。阳极保护主要用恒电势仪控制金属钝化电势和提供致钝或维钝电流(见钝化曲线)。稳定状态下维钝电流与腐蚀速率相当。使用阳极保护方法必须小心谨慎,否则会使被保护对象迅速破坏,甚至造成严重事故。由于海水无氧化性,并且含有大量氯离子,一般钢铁材料不能形成稳定的钝化膜,所以很少采用阳极保护法。

阳极溶出伏安法 (anodic stripping voltammetry) 也称反向溶出伏安法。使被测离子在适当的条件下电解富集一定的时间,然后改变电极的电势,再使富集在电极上的物质重新溶出,根据电解溶出过程中所得到的极化曲线来进行定量分析的方法。此法的突出优点就是灵敏度极高,一般可达 10^{-9}

$-10^{-9}M$ 。

反向溶出伏安法也可用于测定微量阴离子。

阳极溶出伏安法是目前测定海水中微量元素 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 等灵敏而快速的方法，并且还可以测定海水中离子的存在形式。

阳极腐蚀效率 (anodic corrosion efficiency) 将金属材料作为阳极在腐蚀性介质中进行电解时，阳极材料的实际减量与按照法拉第电解定律所计算的理论减量之比（用百分数表示），称为阳极腐蚀效率。当阳极过程伴有副反应或（和）次级反应时，阳极腐蚀效率将低于100%。如果阳极过程中由于材料的结构破坏而发生机械损耗时，则可能高于100%。作为外加电流法阴极保护（见阴极保护）系统中的可溶性阳极材料（见外加电流法），要求阳极腐蚀效率尽可能低些，以减少其消耗。通电时，活化状态金属因阳极极化而转变成钝化状态（见金属钝化）后，阳极腐蚀效率便会显著降低，实际上成为微溶性阳极（见外加电流法）。

阳极镀层 (anodic coating) 在一定介质中电势比基体金属为负的金属镀层。当发生电化学腐蚀（见电化学腐蚀）时，镀层作为阳极而遭受蚀损，基体金属作为阴极而得到保护。带有阳极镀层的金属往往能够改善其耐蚀性，而且不会发生加剧腐蚀的现象。镀覆方法有电镀、渗镀、热浸镀、喷镀和包覆等。海洋环境中采用阳极镀层是简单有效的防蚀措施，例如在钢桩和闸门上喷锌、喷铝，使用镀锌钢板和镀锌钢丝绳以及在钢铁结构上使用镀锌螺栓和垫圈等等。此外，富锌涂料（见富锌底漆）和富铝涂料也具有阳极镀层的保护性能。

阳离子交换树脂法测定硫酸根离子 (determination of sulphate ion by cation exchange resin) 用阳离子交换树脂进行预处理测定海盐中硫酸根离子的方法。

首先让盐样溶液通过阳离子交换柱，以除去其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。随后让流出物中的 SO_4^{2-} 与过量的氯化钡和甲基百里酚兰（以下用MTB表示）的酸性乙醇混合液反应，在pH为2.5—3.0时，硫酸根离子生成硫酸钡，过量的 Ba^{2+} 与MTB生成螯合物。变成黄色。接着，加NaOH pH为12.0—13.0时与钡生成螯合物的MTB变成蔚蓝色，未生成螯合物的MTB为灰色。这种灰色与硫酸根离子的含量有定量关系，在460纳米处，测定吸光度，就可以定量分析 SO_4^{2-} 。

在酸性条件下生成硫酸钡，是为了消除碳酸根离子和氢氧根离子的影响。使用乙醇溶液是由于试样中有大量氢氧化钠共存时，生成的硫酸钡颗粒容易变粗，加乙醇提高过饱和度使晶粒增长速度加快，从而使沉淀颗粒变细，同时也能控制硫酸钡的溶解度。

本法可自动化，与目前常用的铬酸钡法具有同样的准确度，每小时可连续分析15—20个样品。

阴极 (cathode)

见电解电池。

阴极保护 (cathodic protection) 基于电化学的原电池腐蚀（见原电池腐蚀）原理，对电解质溶液中的金属材料进行阴极极化，在一定电流密度下，使之处于自身局部阳极的平衡电势，即热力学稳定区，最终消除材料整体上局部阴极和局部阳极之间的电势差，从而控制或减轻金属材料腐蚀的电化学保护措施，称为阴极保护。在此情

况下所需要最小电流密度称为最小保护电流密度,譬如钢铁构筑物在海水和海泥中的最小保护电流密度约分别为100毫安/米²和20毫安/米²。相应的阴极电势称为最小保护电势,一般情况下,其值大约比金属的自然电势负0.2—0.3伏。按照提供阴极极化电流的方式,阴极保护可分为牺牲阳极法(见牺牲阳极法)和外加电流法(见外加电流法)两种。阴极保护具有适用广泛、效果显著;防护期长、便于控制;施工简单、管理方便;费用低廉、经济合算等优点。由于海水导电性好,稍偏碱性,并且含有大量钙和镁,容易形成石灰质垢层(见石灰质垢层)。因此,阴极保护非常适用于海洋环境中的钢铁构筑物,例如船舶舰艇、钢桩闸门、平台设施、浮筒贮罐、海底管道、单点系泊、栈桥码头、电缆索具等大型永久设施。目前,阴极保护已成为海洋开发中设计钢铁构筑物时必须考虑的重要内容。

阴极保护效率(cathodic protection efficiency) 施加阴极保护(见阴极保护)后金属腐蚀速率的减少值与不加保护时的腐蚀速率(见腐蚀速率)之比。可以表示为

$$\text{阴极保护效率} = \frac{\text{未保护时的腐蚀速率} - \text{保护后的腐蚀速率}}{\text{未保护时的腐蚀速率}} \times 100$$

理论上当阴极保护电势达到被保护物体上局部阳极的平衡电势时,腐蚀电流接

近零,物体几乎停止腐蚀。这种情况下的阴极保护效率接近100%,称为完全保护。但实际情况下,一般达不到完全保护的程

阴极射线极谱(cathode ray polarography) 应用阴极射线示波器作为测量工具的极谱,也称示波极谱。主要有两类,一类与普通极谱一样,记录电流-电压曲线,称为线性扫描示波极谱;另一类所加的电压是一恒振幅的交流电压,用示波器记录电压随时间变化的曲线,称为交流示波极谱。目前,在海水分析化学中应用较为广泛的是线性扫描示波极谱。

阴极镀层(cathodic coating) 在一定介质中电势比基体金属为正的金属镀层。通常使用的镀层材料都具有较高的稳定性和抗蚀性。例如在钢铁基体上镀铜、镀铬和镀镍,浸镀锡和铅,包覆不锈钢和蒙乃尔合金层等等,都是海洋环境中经常使用的防蚀技术。双金属复合材料中有许多属于阴极镀层型,它兼有基体材料的机械强度和包覆材料的耐蚀性能,适于制作蒸发式海水淡化工厂的热交换管和蒸发器。此外,钢管渗铬也具有阴极镀层性质,用它制做的海水热交换管在耐小孔腐蚀(见小孔腐蚀)方面,性能与高铬铁素体不锈钢相近。阴极镀层必须具有完整的隔离性和严密的封闭性才能发挥良好的防蚀作用。当出现孔洞、裂缝和剥离时,就会使暴露出的基体金属成为局部阳极而迅速蚀损。

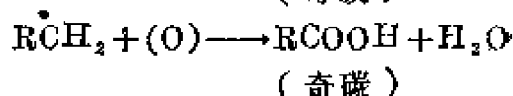
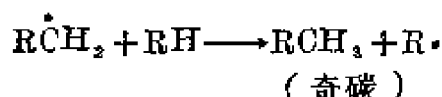
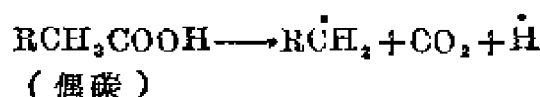
7画

沉降电势 (sedimentation potential) 若使分散相粒子在分散介质中迅速下降, 则在液体的表面层与底层之间会产生电位差, 称之为沉降电势。它是电泳作用的反面现象。

沉积有机分析 (organic analysis of sediment) 在海洋化学中指对沉积物中有机物质的组成、含量和分子结构的分析。海洋沉积物中的有机物质为复杂混合物, 含量较低, 其总量范围一般为0.1—5%, 化合物种类繁多。在取样和分析过程中须预防外来有机物质对样品的沾污。一般的分析程序包括干燥脱水 (一般用冷冻干燥法)、粉碎、萃取、分离和测定。萃取所用的溶剂取决于欲分析的化合物类别, 例如类脂级分用有机溶剂 (如3:1的甲苯/甲醇混合溶剂), 氨基酸和肽类用水和6*N*盐酸, 腐植质用0.1*N*氢氧化钠溶液等。分离和测定中广泛采用色谱法、吸收光谱法、质谱法、气相色谱-质谱-计算机系统、核磁共振分析等。经常研究的有机组分包括碳水化合物、氨基酸和多肽、脂肪酸、脂肪醇、蜡酯、甾族化合物、烃类、二萜、三萜、四萜系化合物、四吡咯色素、嘌呤和嘧啶类、胡母苷、腐植质和油母质等。

沉积类脂物 (lipid in sediment) 海洋沉积物中的类脂化合物。类脂物为生物体的基本组分之一。有机物质在进入海洋沉积的过程中和进入沉积后, 要发生化学和生物化学的变化。与海洋生物类的脂物比较, 现代海洋沉积中的类脂物有如下特点: (1) 脂肪酸

的偶碳优势下降。一种解释是正链偶碳脂肪酸转变为奇碳烷烃和脂肪酸:



(2) 正链烷烃的含量较高; (3) 多烯烃 (如角鲨烯) 的含量大幅度下降;

(4) 芳香烃的含量较高, 且随埋藏深度而增加; (5) 有分子量更高 (C_{20} — C_{30}) 的脂肪酸和烃类存在。

沉积糖 (saccharide in sediment) 海洋沉积物中的糖类。以游离单糖、低聚糖、多糖和与金属结合的形式存在。最常见的有半乳糖、葡萄糖、甘露糖、木糖、阿拉伯糖、岩藻糖、鼠李糖、核糖以及它们的衍生物或缩合物等。在表层沉积中的总浓度约为毫克/克 (干重) 级, 一般随沉积物深度的增加而迅速下降。但在北大西洋中新世的沉积物中仍测出残留糖的存在。沉积物中的糖可来源于水柱和沉积中的生产或外来 (陆地) 的输入。可利用沉积糖中葡萄糖的相对含量来估计陆源物质的输入: 典型海洋沉积物中葡萄糖的比例较低 (一般为15—25%); 陆源沉积物中比例则较高 (约为70%)。沉积糖与金属结合的程度可用以推断沉积-水界面上的氧化还原电位变化: 在还原环境下, 可萃取的总糖在金属束缚糖中所占比例较高 (55—70%), 在氧化环境下则较低 (25—40%)。

沉淀 (precipitation) 从溶液中析出固体物质的过程。其中也包括在沉淀过程中析出的固体物质。沉淀的产生是由于化学反应而生成溶解度较小的物质,或由于溶液的浓度大于该溶质的溶解度所引起。在海水分析和资源开发中广泛应用沉淀方法进行物质的分离。

沉淀分离法 (precipitation separation method) 利用沉淀反应进行分离的一种方法。一般是在试液中加入适当的沉淀剂,使被测组分沉淀析出。例如用沉淀分离法测定海水中钾(见四苯硼化钾重量法)、钠(见乙酸钾酞锌钠重量法)等。另外也可以使干扰元素形成沉淀,从体系分离出去,以达到消除干扰目的。例用奈斯勒法测定海水中铵时,钙、镁有干扰,可预先使其形成氢氧化物沉淀,将其分离。

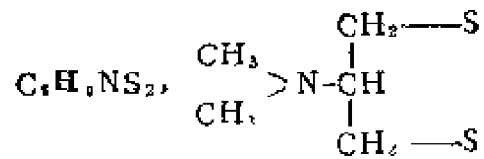
沉淀分离法是沿用已久的分离方法,其缺点是:费时较长,沉淀剂有时对下一步操作有影响等。对海洋调查例行分析不太适用。

沉淀滴定法 (precipitation analysis) 基于沉淀反应的一种滴定方法。此种方法要求反应中所生成的沉淀组成恒定、溶解度和共沉淀现象小,达到平衡的速度快并容易指示终点。

莫尔-克努森法、法杨司法测定海水氯度及四苯硼化钾容量法测定海水硫酸根含量均属于沉淀滴定法。

沥滤 (leaching) 让溶剂与固体颗粒或粉末作用,将固体中某一成分选择性地提取出来的操作。广泛应用于水法冶金中例如用水可将光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)中的 MgCl_2 沥取出来,剩下来的固体就是 KCl 。

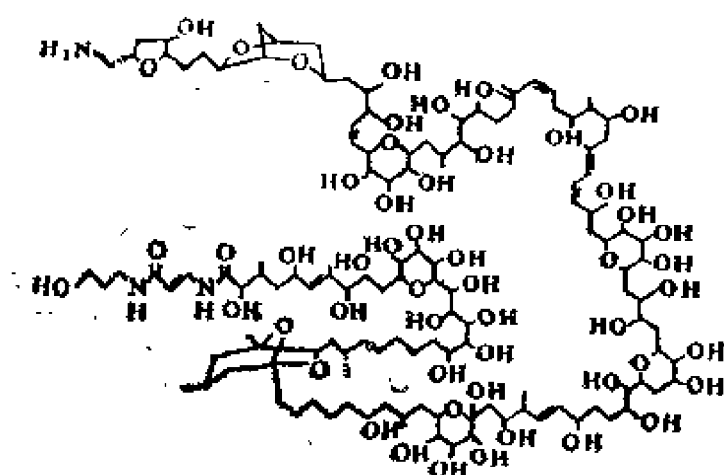
沙蚕毒素 (nereistoxin) 存在



于多毛类蠕虫异足索沙蚕(*Limbriconeris heteropoda*)体壁中的一种碱性的含硫的神经毒素。无色液体。沸点 $212-213^\circ\text{C}$ 。溶于有机溶剂;不溶于水。草酸氢盐熔点 $168-170^\circ\text{C}$ 。化学结构为4-二甲胺基-1,2-二硫茂烷。具有鱼毒性和杀虫性。草酸盐对小鼠的半数致死量为30毫克/公斤。以沙蚕毒素为结构模式合成的一系列类构物(如巴丹),已作为农用杀虫剂。

沙菜胶 (hypnea) 存在于红藻沙菜(*Hypnea*)中的一种多糖。化学结构与卡拉胶和叉红藻胶相似(见相应的词条),由D-半乳糖和3,6-内醚-D-半乳糖以 $\beta-1,4$ 糖苷键结合而成糖链,硫酸酯基位于半乳糖基上。水溶性,加氯化钾产生沉淀。

沙群海藻毒素 (palytoxin) $\text{C}_{122}\text{H}_{223}\text{N}_3\text{O}_{54}$ 。白色无定形固体。易吸潮。无确定熔点,加热至 300°C 碳化。不溶于氯仿、乙醚和丙酮;稍溶于甲醇和乙醇;易溶于吡啶、水和二甲基亚砷。 $\lambda_{\text{max}} = 263\text{nm}$ (水)。化学结构和部分绝对构型已确定,存在于沙群海藻的一类高分子量聚醚毒素。为目前已知的非蛋白质毒素中毒性最强的一种,对小鼠的半数致死量为0.4微克/公斤(腹注)和0.15微克/公斤(静注);并有强烈的抗肿瘤活性和冠状动脉收缩作用。从塔希提岛的*Palythoa* sp.,夏威夷的*P. toxia*,牙买加和巴哈马的*P. caribaeorum*和*P. mammilosa*以及夏威夷和社会岛的*P. vertitus*和*P. psammophilis*都相继分离出相同或相似的毒素。



沃尔哈德法 (Volhard method)

一种早期测定海水氯度的方法。1874年由J.沃尔哈德提出,故得名。即把硝酸银溶液加入海水样品中,然后将生成的卤化银沉淀过滤,再以铁铵矾作指示剂。用硫氰酸盐沉淀法测定滤液中过量的银。

最初M.克努森在制备标准海水时采用了沃尔哈德法测其氯度。但从1969年开始,这种方法就被重量-电位双结合法(见重量-电位双结合法)代替了。

沃坦伯格, H. (Herman Wat-tenberg, 1901—1944) 1923年于慕尼黑大学获得博士学位。他参加了1925—1927年“流星号”调查船在南大西洋的调查工作。其后他成为慕尼黑大学化学研究所的海上调查人员。1934年任基尔大学海洋化学实验室主任,而后任基尔海洋研究所水文和化学室主任,1944年被任命为该研究所所长。1944年逝世。

沃坦伯格在“流星号”调查船上建立了化学实验室,他改进了比色方法,使其能作为常规方法在船上测定营养盐。在南大西洋调查中,化学方面的计划是研究水团运动,浮游生物分布与磷酸盐浓度间的关系,生物的呼吸和分解过程及其对氧、二氧化碳含量的影响,

另外还研究了二氧化碳系统。他在调查中,测定了盐度、溶解氧、pH、磷酸盐、碱度及二氧化碳分压。这次调查证明了一些有价值的化学工作可以在海上进行。他获得的大量资料,至今仍有重要用处。

沃姆利标准海水 (Wormley standard sea water 见标准海水服务处。

亨利定律 (Henry's law)

见气体溶解度。

库仑水合 (coulombic hydration)

见离子的水合。

库仑法 (coulometry) 通过测定电量而分析物质质量的方法。此法的基础是法拉第定律(见法拉第定律)。准确地测定通过电极的电量 Q ;然后用下式求出电极上析出的物质重量 W :

$$Q = F \cdot \frac{nW}{M}$$

式中 F 为法拉第常数, n 为电极反应中电子的转移数, M 为反应物的原子量或分子量。

应力腐蚀 (stress corrosion)

金属材料在持续性应力和腐蚀性介质的协同作用下发生的腐蚀,统称应力腐蚀。存在残余应力或(和)外加应力的金属材料 and 结构,在特定环境里经过一定时间后,迅速发生脆性裂开的情况,称为应力腐蚀破裂。发生这种现象的重要因素是敏感材料、特定环境、拉伸应力及其作用时间。对应力腐蚀破裂的敏感材料常常是含有杂质的高强度合金,并且不同材料对特定环境表现有显著不

同的敏感性。这与材料的化学成分、晶粒取向、沉积分布、位错作用和相变扩展等因素有关。在海洋环境中的奥氏体不锈钢和铝合金,硫化氢污染海水中的低合金钢和马氏体不锈钢,氨污染海水中的铜合金等都容易发生应力腐蚀破裂。当应力集中处的总拉伸应力大于该处材料的屈服强度时,就会发生应力腐蚀破裂。拉伸应力越大,发生裂纹和破裂越快。在产生蚀缝之前都有不同的孕育时间,一旦蚀缝出现就会比较迅速地传播延伸。广义的应力腐蚀破裂大体有两种类型。一种是阳极反应型,即一般的应力腐蚀破裂,阳极溶解为其主要破坏因素。另一种是阴极反应型,亦称氢脆破裂(见氢脆),阴极析氢造成氢脆为其主要破坏因素。减轻或防止应力腐蚀破裂的方法有:(1)合理设计,避免和减少应力集中;(2)采用退火、加厚和减轻负荷等措施,将应力集中处的总拉伸应力降至材料屈服强度以下;(3)用物理和化学方法抑制或除去腐蚀介质中危害性大的组分;(4)选用对应力腐蚀破裂不敏感的材料;(5)加入足够的有效缓蚀剂(见缓蚀剂)。此外,对一般应力腐蚀破裂(而不是氢脆),可以施加阴极保护(见阴极保护)。

冷冻法 (freezing process)

又称结晶法,一种海水淡化的方法。把海水冷冻至其冰点(-1.8°C)以下,使纯水以冰晶析出,而盐分则能留在浓缩海水中,分出冰晶后使其融化便可得到淡水。根据海水的冷冻方式不同,该法分为直接致冷剂冷冻法、蒸汽压缩真空冷冻法、蒸汽吸收真空冷冻法和自然冷冻法等(见相应词条)。从海水冷冻析出的冰晶中往往包藏若干盐分,冰晶表面总是吸附着浓缩海水,因此该法所

得淡水的质量一般取决于冰晶的生成速度、大小和形状,以及冰晶的洗涤等操作条件。通常所得的淡水含盐量约为100—500ppm。

该法具有若干显著的优点。冰的熔化热仅为水在 100°C 时的汽化热的七分之一,因此过程的能耗较低;由于低温操作,结垢危害比较轻,结构材料的腐蚀大为减少;海水的前处理也比较简单。但由于冰晶与浓缩海水的分离,以及致冷剂的回收利用等技术问题至今未完全解决,致使该法目前未能工业化,尚停留在中间试验阶段。

冷原子吸收法 (cold vapour atomic absorption method) 测定汞含量的一种方法,1972年R.A.卡尔等已将此法用来测定海水中汞。

该方法是基于汞在常温下以原子态汞存在,而原子态汞又易蒸发,汞蒸气对253.7纳米波长有特征吸收等特点建立起来。

海水样品经硫酸—过硫酸钾消化,将无机汞化合物和有机汞化合物转变成可溶性二价汞离子,然后于酸性介质中在还原剂作用下(SnCl_2)将 Hg^{2+} 还原为金属 Hg 。

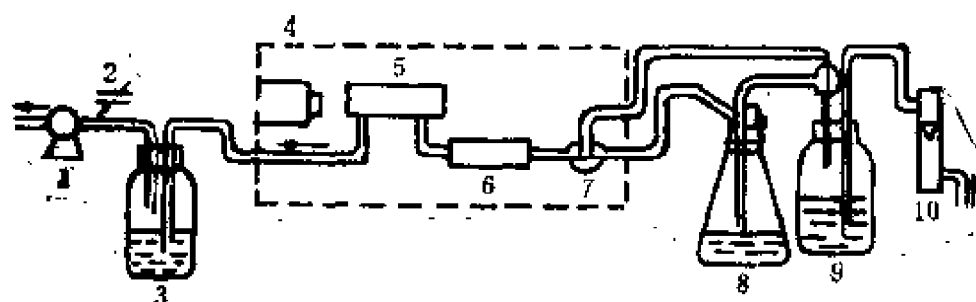


用净化空气做载气,将它带入光吸收池(见图)使光强度减弱,根据减弱强度,可以得到海水汞的含量。

该方法灵敏度较高,操作简便。

冷原子荧光法 (cold atomic vapour fluorimetry) 测定汞含量的一种方法。

该方法是基于汞在常温下易蒸发并以基态汞原子蒸气存在。受汞的共振辐射光(253.7纳米)照射后,汞原子从基态跃迁到激发态,当激发态汞原子回到基态时,辐射出荧光。若激发光强度等实验条件保持恒定,辐射出的荧光强



冷原子吸收测定装置

1—抽气泵；2—空气流量调节阀；3—含汞磨口吸收器；4—测汞仪；5—光吸收池；
6—干燥管；7—三通阀；8—汞蒸汽发生瓶；9—空气净化装置；10—气体流量计。

度和单位体积中基态汞原子数目成正比。由此可以测定试样中汞的含量。

取未经消化（测无机汞）或消化（测总汞）的海水样品，加入氯化亚锡还原剂将汞离子还原为原子态汞，通氮气将汞赶入荧光池，测定荧光强度，用标准曲线法确定海水中汞的含量。

方法快速，灵敏度高，检出限为2毫微克/升。

间接滴定法测硫酸根离子 (indirect titrimetric determination of sulphate ion) 1978年R.W. 毫沃斯提出的一种间接测定海水、河口水、沉积物孔隙水中硫酸根离子的方法。按此法，先在酸性EDTA溶液中沉淀硫酸钡，将此沉淀滤出，并在高pH的条件下，把它溶解在过量的EDTA溶液中。最后以羊毛铬黑-T为指示剂用MgCl₂溶液滴定剩余的EDTA。

在缺氧的海洋和河口沉积物中，硫酸根离子的还原是一个重要的成岩过程，但在此条件下，测定硫酸根离子容易受到干扰，在河口和沉积物的孔隙中尤其严重。而上述方法却是可行的，氯化物、铁和磷酸盐的干扰可以忽略。而S²⁻可能有干扰，但可采用醋酸锌，使其生成ZnS沉淀，然后过滤除去。

本法的特点是比较快速、准确，标

准偏差小于0.5%。水样体积可以少到1毫升，并适于现场测定。

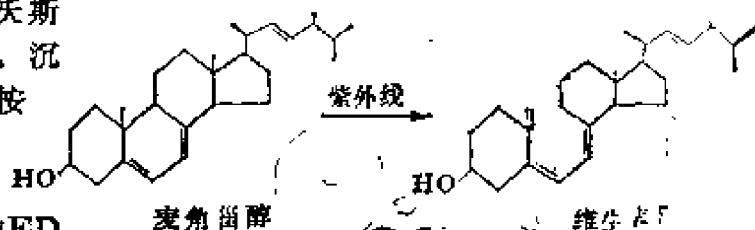
麦角甾醇 (ergosterol)

C₂₇H₄₄O,

又称麦角固醇。

一种最重要的植

物甾醇，最初从麦角中取得。存在于酵母和某些植物中。无色晶体。熔点163°C。比重1.04。为海洋酵母中的一种优势甾醇。受紫外线照射时B环断裂转变为维生素D₂。



麦金尼斯定则 (MacInnes convention) 1919年麦金尼斯提出，在给定的浓度和离子强度下，KCl溶液中由于K⁺和Cl⁻的体积和浓度大体相同，而且都具有氩原子的电子结构，故K⁺、Cl⁻的活度系数相等，等于KCl的平均活度系数（见平均活度系数）即

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{KCl}$$

在浓度和离子强度相同的条件下， γ_{K^+} 和 γ_{Cl^-} 的值可以用于其它盐的溶液，例如

$$\gamma_{\text{H}^+} = \frac{\gamma_{\pm \text{HCl}}}{\gamma_{\pm \text{KCl}}}$$

这样,按此定则,可以求出许多离子的单独离子活度系数,在海洋化学中得到广泛应用。但由于采用不同途径所计算的单独离子的活度系数可能不同,特别是离子强度大于0.1时,更是如此。不少人指出,不同的氯化物溶液,其 γ_{Cl^-} 值不同,非为定值。

麦基弗假说 (Mclver hypothesis) 1981年R.麦基弗为了对诸如在百慕大三角地带出现的一些神秘事故(指二十世纪三十年代以来140多只船、飞机以及1000多人失踪)作出解释,而提出的一个假说。认为,从深海逸出大量能生成水合物的气体,会使船只、飞机的发动机停止工作而沉落于海中(详见气体的水合物)。

赤潮 (red tide) 也称作“红潮”、“红水”。指由某些微型浮游生物异常繁殖引起的海水变色的自然现象。一般发生在近岸海域的晚春至早秋季节,因海水常带有粘性,并有腥臭,故我国渔民称它为“臭水”。

赤潮的颜色,是由形成赤潮占优势的浮游生物种类的颜色决定的。例如,红海束毛藻(*Trichodesmium erythraeum*)产生的赤潮呈红色;夜光藻(*Noctiluca miliaris*)产生的赤潮呈桃红色;而很多腰鞭毛藻产生的赤潮则呈褐色。

赤潮是世界性的现象,各临海国家都有发现。其中日本是发生赤潮最多的国家。如日本的濑户内海在1965年一年就有44次,1970年为79次,1975年竟达300次。我国发生的赤潮不多,至今有文字记载的只有8次。浙江省镇海、定海和台州一带近海海区在1933年曾发生过赤潮。在渤海湾内,于1952年和1977

年曾先后两次发生过赤潮,分别为夜光藻和微型原甲藻(*Prorocentrum minimum*)引起的。

赤潮与海洋环境污染有密切关系。六十年代以来,随着城市排放大量工业废水和未经处理的生活污水入海造成沿海和海湾水域富营养化,也明显加重了赤潮的发生。

发生赤潮时,浮游生物大量繁殖,覆盖海面,附着在鱼类的鳃上,使它们的呼吸困难;赤潮生物在生长繁殖的代谢过程和赤潮生物死亡后被微生物分解的过程中,消耗了海水中的溶解氧,造成海水严重缺氧,使鱼贝类窒息而死;赤潮生物的死亡,促使细菌大量繁殖,有些细菌能产生有毒物质;有些赤潮生物体内及其代谢产物含有生物毒素,引起鱼贝类中毒病变或死亡;墨西哥湾和南佛罗里达州的赤潮生物短裸甲藻(*Gymnodinium breve*)含有一种对心脏肌呼吸中枢及中枢神经系统有剧毒的物质。这种毒素将会影响在海底施工人员的健康和工作能力。总之,赤潮危害水环境,破坏水产资源,并通过食物链进而危害人类。

由于赤潮对海洋生态平衡和水产资源的影响很大,因而引起了各国海洋环境界的重视。

关于赤潮发生的机制,仍处于研究之中。目前看来,发生赤潮的基本原因是海水受到有机污染,生物可利用的氮、磷等营养物质大量增加和聚积,造成海洋富营养化,为赤潮生物大量繁殖提供了丰富的营养。此外,海水受污染后,所含的铁、锰等重金属和维生素B₁₂、四氢杂卟啉、间二氮杂苯的大量增加和某些植物生长激素等的存在,会促使赤潮生物在短时期内大量繁殖,这是赤潮发生的诱因。赤潮的发生还同海区的气象和水文条件有关。一般认为,阳

光强烈,水温升高,海水停滞,海面上空气流稳定等有利于赤潮的集结,是赤潮出现的自然条件。

汞 (mercury) 汞在海水中主要的溶解形式有几种不同的计算结果: D.戴尔深和M.怀特堡以及S.阿兰德认为 HgCl_2^{2-} 占总溶解无机汞的66%, HgCl_2 和 HgCl_2Br^- 分别占12%;按R. F. C.曼士拉等的模式, HgCl_2^{2-} 和 HgCl_2 所占的百分数差不多,其余部分是 HgCl_2 和 HgCl_2Br^- 各占5%; J. C. S.陆和K. Y.陈则认为 HgCl_2^{2-} 占80%, HgCl_2 占15%。这些差别是由于各作者使用的平衡常数不同造成的。在缺氧海区,溶解汞的主要存在形式是 HgS_2^{2-} 。

沿岸水中有相当比例的汞存在于颗粒物中,这是因为汞容易被颗粒物质吸附的缘故,也是汞的迁移受到限制的原因。

在 $39^\circ 10' \text{N}$, $65^\circ 30' \text{W}$ 活性汞(在酸性条件下能被氯化亚锡还原成元素态汞者)的浓度平均是20皮摩尔/升。汞的浓度与硅的浓度明显地相关。1983年J.奥拉夫森报导,冰岛海域的几个主要水团活性汞的浓度是 8.5 ± 3.5 皮摩尔/千克,总汞浓度是 11.5 ± 5 皮摩尔/千克($n=47$),其中有30%的汞是结合在有机物上的并由光氧化释放出来的。但是他没有发现汞和硅酸盐有相关关系。

在有汞输入的局部海区,汞的浓度就较高。另外,风也可以将含汞的颗粒由陆地输入海洋而影响表层大洋水中汞的浓度。H. L.温顿发现,北大西洋西南大陆架表层水中汞浓度有明显的季节变化。西风占优势时表层水中汞浓度比东南风占优势的季节高。

汞在海水中的逗留时间大约是11000年。

汞齐 (amalgam) “齐”即合金的意思。汞齐就是“汞合金”。如钠和汞组成的合金称钠汞齐。

汞阴极电解法 (mercury cathode electrolysis method) 用汞作阴极的电解法。由于大多数金属离子在汞阴极上放电时形成汞齐(见汞齐),所以就不再回到溶液中,故可用此法将金属离子分开。

按本法能定量析出的金属有Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Te、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Re、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Bi和Po。可以分离,但不能在汞阴极上定量析出的金属有As、Se、Te、Os、和Pb,分离不完全的金属有Mn、Ru、Sb、La和Nd。

克当量 (gram-equivalent weight) 衡量物质质量的一种化学单位。一定量的物质,用克来表示,在数值上同它的当量相等时,即代表该物质的一个克当量。例如,硫酸的当量是49.04,它的一个克当量就是49.04克。在一个化学反应中各反应物和生成物的克当量数必相等。

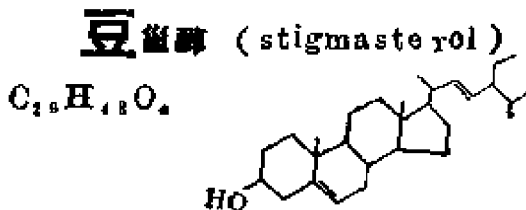
克努森, M. (Martin Knudsen, 1871—1949) 克努森1871年2月15日出生在丹麦的一个农民家庭。1890年进入哥本哈根大学攻读物理学。1896年毕业于, 1901—1912年任哥本哈根大学讲师, 1912—1941年任物理学教授, 在此其间曾任校长。1909年成为丹麦科学和文学科学院成员, 从1917至1945担任秘书职务。自1902建立国际海洋考查理事会起至1947, 他参加了所有的会议, 最后14年是该理事会的副主任。1930至1936年担任物理海洋学会的主席。由于他成就突出, 先后获得荣誉称号和一些奖章。

他在大学学习期间, 就以物理学家

身份于1895和1896年夏季参加海洋调查工作。在这次调查中设计了克努森移液管,准确快速移取水样,用于摩尔法滴定氯,并用“标准海水”标定硝酸银溶液。他还改进了颠倒温度计的结构和制造了分析溶解气体的新仪器。1899年他作为丹麦代表参加了斯德哥尔摩会议,他建议成立制备标准海水的机构,提出测定盐度的实用方法。当时成立了小组,在克努森的领导下,完成了准确测定多个海水样品盐度和氯度的工作,建立了盐度与氯度的关系式,不同温度下氯度与密度的经验式,从而完成了众所周知的海洋学常用表(也称水文表或克努森表),所有这些工作都在1901年以前完成了。从1908年起直到他逝世,国际标准海水一直由他负责制备。1938年制备了新的基准标准海水,重新定义了盐度。他的这些工作对海洋科学的发展起了重大作用。除此之外,他还进行过物理学的研究,编辑了多本物理学教科书,从1902—1948年还编辑过水文学报。

克努森表 (Knudsen's tables hydrographic tables) 亦称水文表,有时也称为海洋学常用表,是1901年M.克努森编制发表的。此表主要包括三部分,第一是根据盐度公式($S‰ = 0.030 + 1.8050 Cl‰$)制成的氯度与盐度的换算表,第二是由摩尔-克努森法滴定的结果,求氯度值的查算表,第三部分主要是海水比重表,包括各种条件密度的换算温度校正等表。

克努森海水状态方程式 (Seawater equation for state of Knudsen) 见密度。



一种植物甾醇。无色晶体。熔点 170° 。不溶于水,易溶于苯、氯仿、乙酸乙酯等有机溶剂。有旋光活性, $[\alpha]_D - 51^{\circ}$ (氯仿)。为海洋环境中的一种优势甾醇,广泛存在于海洋浮游植物、海水和海洋沉积物中。

豆莢软珊瑚甾醇 (lobosterol) 一种甾醇。分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。熔点 $210-212^{\circ}C$ 。 $[\alpha]_D - 16^{\circ}$ 。化学结构为:(24s)-24-甲基- $3\beta, 4\beta, 5\beta$ -25-四羟基- 5β -胆甾-6-酮-25-单乙酸酯。从豆莢软珊瑚(*Lobophytum pauciflorum*)中分离得到。

两性离子交换剂 (amphoteric ion exchanger) 在海洋化学上常用水合氧化物(例如水合氧化铁)富集、分离、提取海水中的元素。水合氧化物含有羟基,具有离子交换剂(见离子交换剂)的性质。在高pH条件下,它表现为阳离子交换剂,在低pH下,表现出阴离子交换的性质,这就是两性离子交换剂,可表示如下:



式中R代表水合氧化物中羟基(OH)以外的部分。

芳构化 (aromatization) 环烷烃、烷烃转化为芳香烃,或非芳香结构转化为芳香结构的过程。一般在热、压和催化剂存在下进行。例如环己烷脱氢生成苯:

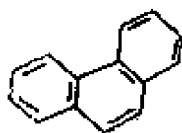


石油馏分经芳构化(如经铂重整)可制得高级汽油和苯、甲苯、二甲苯等芳香烃。

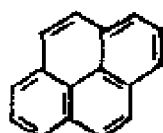
芳构化为海洋沉积物中有机物成岩

转化的一种地球化学过程。例如二萜类化合物转化为多环芳烃、卟啉类的形成等。芳构化过程伴随着分子中C/H比值的增加。

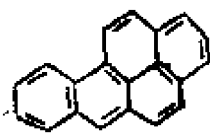
芳香烃 (aromatic hydrocarbon) 简称芳烃。分子中含有苯环结构的烃类。可分为单环芳烃、多环芳烃和环烷-芳烃三类。分子中富含碳元素, C/H比值大于链烷烃和环烷烃。普遍存在于海洋沉积物和海水中, 并能在海洋生物中检出。海洋沉积物中的芳烃常为多环芳烃的复杂混合物。典型的如苯(1)、萘(2)、3,4-苯并萘(3)、1,2-苯并萘(4)、萤蒽(5)、蒽烯(6)、芘(7)等。



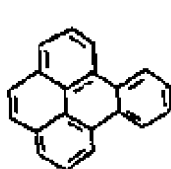
(1)



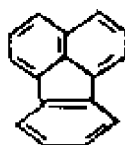
(2)



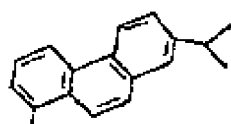
(3)



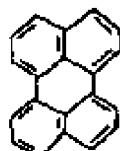
(4)



(5)



(6)



(7)

除某些细菌、微型藻和个别植物外, 海洋生物一般不能合成多环芳烃。海洋环境中的多环芳烃主要来自石油产品、煤、木材燃烧(包括森林火灾)的输入。因此是一类环境污染的标示物。但某些天然有机物如类萜和色素等, 经现场芳构化作用也能形成某些特殊芳烃。

E. 拉弗拉姆和R. A. 海特斯(1978)对全球不同区域(新英格兰、沃尔维斯

湾、卡里亚科海沟等)的许多沉积样品作分析表明, 虽然多环芳烃的绝对含量能相差达100倍, 但相对含量基本不变, 近似百分比为菲12%, 萤蒽16%, 芘15%, $C_{18}H_{12}$ 23%, $C_{20}H_{14}$ 35%。

多环芳烃属致癌物质, 对它的环境监测和研究具有重要意义。

芘 (perylene) $C_{20}H_{12}$ 。又称二



苯嵌苯。古铜色片状晶体。熔点 274° 。不溶于水, 易溶于氯仿和二硫化碳。存在于海洋沉积物中的一种多环芳烃。主要分布在来源于陆地的浊流沉积物中。是一种色素的成岩转化产物。即在还原环境下, 由红芽色素和4,9-二羟基芘-3,10-醌转化生成芘。这类醌色素发现于昆虫和真菌中, 它们比芘更易氧化, 因此转化条件要求在快速堆积的还原沉积环境下进行。据“联合海洋机构地球深层取样”(JOIDES)对墨西哥湾和大西洋西部深海岩心的系统研究, 证实芘是一种优良的有机地球化学指示物, 它的检出代表着陆源有机物质的快速堆积和还原环境。芘的陆源成因有两个有力的证据: (1)在所有检出芘的样品中, 均有丰富的 C_{27} — C_{31} 长链烃存在, 并有明显的奇/偶优势; (2)样品中有机组分的 $^{13}C/^{12}C$ 比值证明了高等植物组分的存在。

芘 (pyrene) $C_{16}H_{10}$ 。又称嵌二



苯。浅黄色棱形晶体。熔点 $150^{\circ}C$ 。沸点 $393.5^{\circ}C$ 。不溶于水。海水和海洋沉积物中检出的一种多环芳烃。海洋藻类不能合成这种烃。一般来自人类活动和陆地输入, 或来自沉积物地球化学过程。

杨氏规则 (Young's rules)

研究多组分电解质溶液的一个重要而具有普遍性的经验规则。

1951年杨提出,把二个具有相同离子强度的二元溶液混合起来,产生一个三元溶液,它的体积就是该二元溶液体积之和,就是说混合是理想的,这就是杨氏第一规则。实际上除体积外,对热函等也都一样,用公式表示就是,

$$\phi = \sum y_i \phi_i$$

式中 ϕ 是混合物的表观摩尔性质(如体积、焓), ϕ_i 是在与总混合物离子强度相同时,电解质组分 i 的同一表观摩尔性质, y_i 是加权因子, $y_i = m_i/m_T$,其中 m_i 是组分 i 的重量摩尔浓度, $m_T = \sum m_i$ 是总的重量摩尔浓度。这个方程式表示,作为一级近似,在一定离子强度下,混合两电解质溶液时,其过量性质(热、体积和自由能等)可被忽略(见过量函数)。这是一个很有用的关系式,用它可研究和估算海水的物理化学性质,如海水的等温压缩系数、表观当量体积、海水膨胀系数等等。

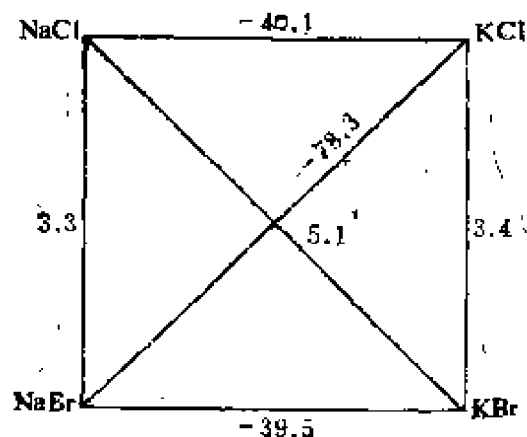
杨氏第二规则,也叫结构规则,即具有共同离子(共同阳离子或共同阴离子)的电解质溶液混合时,其混合热或称混合过量热(见过量函数)与该共同离子无关。对混合过量体积和混合过量自由能,实验证明这一规则也是可用的。降低离子强度时,带不同电荷的各种离子也遵循这一规则,条件是相比较的共同离子对水的结构具有类似的影响。但如果结构影响有差异,或者特殊相互作用效应显著,这一规则就失效了。

杨氏第三规则也叫交叉方形规则。对可互易的盐对 M_x 和 M_y ,具有共同离子的四对盐对,即 $M_y - M_x$ 、 $N_y - N_x$ 、 $M_y - N_x$ 和 $M_x - N_y$,混合热的总和等

于无共同离子的两个盐对,即 $M_y - N_x$ 和 M_x 和 N_y 的混合热总和:

$$\begin{aligned} \sum \square &= \Delta_m H^E(M_y - M_x) + \Delta_m H^E \times \\ &\quad \times (N_y - N_x) + \Delta_m H^E \times \\ &\quad \times (M_y - N_x) + \Delta_m H^E \times \\ &\quad \times (M_x - N_y) \\ &= \Delta H_{m,1}(M_y - N_x) + \Delta_m H^E \times \\ &\quad (M_x - N_y) = \sum x \end{aligned}$$

例如对可互易的盐NaCl和KBr⁻的混合热 $\Delta_m H^E$ 来说,如图所示:



$$\sum \square = -72.9 \text{ 焦耳/摩尔分子。}$$

$$\sum x = -73.2 \text{ 焦耳/摩尔分子。}$$

这一规则对混合过程的过量体积和过量自由能同样适用。

折射率 (refractive index)

也叫折光指数,表示在两种(各向同性)媒质中光速比值的物理量。光从第一媒质进入第二媒质时(除垂直入射外)任一入射角的正弦和折射角正弦之比对于确定的两种媒质是一个常数。这常数称为“第二媒质对第一媒质的相对折射率,并等于第一媒质中的光速与第二媒质中的光速之比。任一媒质对真空(作为第一媒质)的折射率称为这媒质的“绝对折射率”,简称“折射率”。由于光在真空中的传播速度最大,故其它媒质的折射率都大于1。同一媒质对不同波长的光,具有不同的折

射率；在对可见光为透明的媒质内，折射率常随波长的减小而增大，即红光折射率最小，紫光最大。通常所说某物体的折射率值多少（例如水为1.33）是指对钠黄光（波长5893埃）而言。

除波长外，海水的折射率还与温度、压力和盐度有关。因此像电导率（见电导率）一样，它亦可作为计算海水盐度 S 的参数。1976年J.S.M.鲁斯比测定了海水折光率偏差 Δn ，即海水与盐度为35的标准海水的折射率之差。并用下式表示盐度与折射率偏差和温度的关系：

$$S = 35.000 + 5.3302 \times 10^{-3} \Delta n + 2.274 \times 10^3 \Delta n^2 + 3.9 \times 10^5 \Delta n^3 + 10.59 \Delta n (T - 20) + 2.5 \times 10^2 \Delta n^2 (T - 20)$$

显然， $T = 20^\circ\text{C}$ ， $\Delta n = 0$ 时，盐度为35.000。

E.M.斯坦利1971年比较完整地研究了折射率与温度、压力的关系。结果指出，绝对折射率随温度升高而减小，随压力增加而增加。

抑制剂 (inhibitor) 借以抑制或缓和化学反应的物质。一般就是指负催化剂（参见催化剂）。种类很多，应用很广，油脂、橡胶等工业中所用的抗氧剂泡沫抑制剂、缓蚀剂、乙烯基树脂阻化剂、高分子阻聚剂等，总称为抑制剂。使催化剂失去催化作用的物质，有时亦称抑制剂。极少量的有效抑制剂即可使不需要的或有可能引起严重后果的化学变化抑制到最低限度。

抑菌剂 (bacteriostatic agents) 是在一定浓度下能够抑制细菌活动的药剂。当抑菌剂浓度增高时，往往能够杀灭细菌而成为杀菌剂。为了消除和控制细菌腐蚀（见细菌腐蚀），合理地使用抑菌剂是有效的措施之一。为此，要求

抑菌剂对于造成腐蚀破坏的主要菌种具有专一性的抑制或杀灭效能，并且在实用条件下，抑菌剂可以长期保持稳定效果。另外，抑菌剂本身不能损害被保护物体，也不要污染环境。对于封闭或循环系统，铜盐、铬酸盐、过氧乙酸、乙二醇乙酯、有机硼化合物、季胺表面活性剂和吡啶染料等都是有效的抑菌剂，有些本身又是良好的缓蚀剂。海水中含有0.25ppm的游离氯可以有效地抑制或杀灭细菌。同一种抑菌剂对不同细菌的抑制作用常有明显的差别，例如双氯苯双胍己烷葡萄糖酯 (chlorhexidine gluconate) 能够抑制各种硫酸盐还原菌，其中对黑脂肠形去磺弧菌 (*Dtm. nigrificans*) 的抑制浓度为0.25ppm，对去磺弧菌 (*D. desulfuricans*) 为10—25ppm，而对专性嗜盐菌——需盐去磺弧菌 (*D. salicigens*)，则需1000ppm以上。

均相沉淀法 (homogeneous precipitation method) 一种改进的沉淀方法。所需沉淀剂，不是直接加入，而是由溶液内的化学反应慢慢产生出来的。这样所得的沉淀较为粗大、纯净、易于过滤。此法可用以分离较难分离的元素。

实验指出，在制备海水提铀吸附剂水合氧化钛时，由均相沉淀法得到的产品吸附效果好。

还原 (reduction)

见氧化。

还原剂 (reductive agent)

见氧化。

连续体模型 (continuum model)

见水的结构。

卤化物 (halide) 氟化物、氯化物、溴化物和碘化物的总称。

卤代烃 (halohydrocarbon) 简称卤烃。烃类分子中的氢原子为卤素原子(氟、氯、溴、碘)取代后的产物。单卤代烃的通式为 $R-x$ (R 代表烃基, x 示卤素原子)。根据烃基的类型分为卤代烷烃(如氯甲烷 CH_3Cl)、卤代烯烃(如氯乙烯 $CH_2=CHCl$)、卤代炔烃(如氯乙炔 $CH\equiv CCl$)、卤代脂环烃(如六六六 $C_6H_6Cl_6$)和卤代芳烃(如氯苯 C_6H_5Cl)。按卤素原子的数目可分为一卤代烃(如碘甲烷 CH_3I)、二卤代烃(如二氯甲烷(CH_2Cl_2))和多卤代烃(如三氯甲烷 $CHCl_3$ 、四氯化碳 CCl_4)等。按卤原子的种类有氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。这些类别的卤代烃大都已在海洋环境中检出,但工业上应用最多和在海洋中最常见的是氯代烃。

在海洋化学中常把分子量较低、容易挥发的短链卤代烃称为轻质卤代烃(如氟氯甲烷、氯乙烯等);分子量较高者则称为重质卤代烃(如多氯联苯、滴滴涕等)。多氯联苯、滴滴涕和许多轻质卤代烃是人工合成的,它们随农业排水、工业废水、生活污水或通过大气进入海洋环境,为一类有机氯污染物。海洋生物体也能合成卤代烃,包括具有饱和及不饱和碳链、脂环、芳环、醚键和甾类骨架的多种结构的氯代烃和溴代烃。个别生源卤代烃的产量较高,能在海水和海洋大气中测出(如碘甲烷);有的具有明显的生物活性。需进一步研究这类海洋含卤天然产物的生物合成机制及其生理功能。

卤素 (halogens) 周期系第Ⅶ族主族元素的总称。包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、砹(At)五个元素。其中砹为放射性元素。卤素为典型

的非金属,能同大多数金属及非金属直接反应。

海水中F、Cl、Br的浓度较高,为常量元素。碘的浓度低为微量元素。砹尚未检测出来。

助催化剂 (promoter) 加到催化剂中的少量物质。助催化剂本身没有活性或者活性很小,但它能提高主催化剂的活性、选择性、寿命或稳定性。助催化剂实际上是催化剂的助剂。

助催化剂有时只加一种,有时加入多种,几种助催化剂之间也可发生交互作用。所以关于助催化剂所起的作用问题是比较复杂的。通常认为它起如下几种(或其中的一种)主要作用:(1)增加活性组分的表面积,提高催化剂活性。(2)影响活性组分的电子性质,提高活性。

此外助催化剂也可以消除催化剂一些对副反应有利的活性中心,提高催化剂的选择性,也可防止载体的结晶化,提高机械强度,延长催化剂寿命等。

迪特马尔, W. (William Dittmar 1833—1894) 英国海洋化学家。生于(西德)达姆斯塔特。先跟德国化学家R.W.本生学习,后在曼彻斯特受业于H.F.罗斯科教授门下。嗣后在爱丁堡大学成为C.布朗的助手。1874年任格拉斯哥大学化学教授,皇家协会会员,直至1894年病逝。在海洋化学上的成就是:对著名的“挑战者号”调查所取得的各大洋水样进行了全分析,也分析了溶解气体,他得出海水中主要离子的浓度之间的比例是不变的结论。其测定之精确,即使与最近几年所得数据相比也毫无逊色。在海洋学上这一结论称为迪特马尔定律(1884年)。

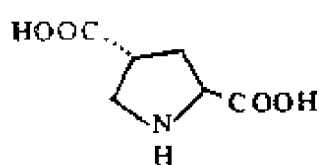
迪特马尔定律 (Dittmar's law)

见组成恒定性。

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) 简称APDC, 是目前原子吸收中广泛使用的一种“广谱络合剂”, 它不与碱金属、碱土金属和稀土元素络合, 而与铜、银、锌、镍、铅等三十多种元素螯合, 形成不溶于水而溶于酮、脂、醇等有机溶剂的螯合物。其适宜的整合pH在酸性范围内。APDC易溶于水, 在水中离解度小, APDC的水溶液稳定性差, 其稳定性依赖于pH, 在酸性下易于分解, 故需要每日配制使用。APDC不溶于酮和酯中, 可用酮和酯提取, 以除去APDC中的金属杂质。

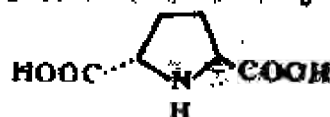
整合剂APDC与常用的有机溶剂甲基异丁酮 (MIBK) 组成的APDC-MIBK整合萃取体系, 可把许多痕量元素 (Cu、Zn、Pb、Cd、Co、Ni、Cr等) 从海水基体中分离出来, 而后进行原子吸收测定。

吡咯烷-2,4-二羧酸 (pyrrolidine-2,4-dicarboxylic acid) 一种藻类酸性氨基酸。分子式 $C_4H_7NO_4$ 。熔点 $223-225^\circ C$ 。 $[\alpha]_D^{25} -46.0^\circ$



(水)、 $-29.7^\circ (5NHCl)$ 。与靛红生成蓝色; 与硝普盐在乙醚存在下呈蓝色; 与水合茚三酮呈黄色。从红藻类的软骨藻 (*Chondria coerulescens*) 分离得到, 产率0.012% (湿重)。还含于软骨藻 (*Chondria dasiphylla*) 和仙菜 (*Ceramium rubrum*)

吡咯烷-2,5-二羧酸 (pyrrolidine-2,5-dicarboxylic acid) 一种藻类酸性氨基酸。分子式 $C_4H_7O_4N$ 。熔点 $340-$



$345^\circ C$ (分解)。 $[\alpha]_D^{25} -112^\circ$ (水)、 $-88.1^\circ (5NHCl)$ 。与水合茚三酮反应呈黄色, 与靛红反应呈蓝色。从红藻类的裂膜藻 (*Schizymenia dubyi*) 分离得到, 产率0.028% (湿重)。

吲哚酚蓝法 (indophenol blue method) 一种测定铵的方法, 又称苯酚-次氯酸钠法。1859年, M.E.P. 伯斯劳特首先报告了氨和次氯酸盐、酚反应形成蓝色靛酚。随后这一反应又被发展用来测定各种介质中的氨。为了提高反应速度及灵敏度, 需要提高反应的温度和加入催化剂, 所用催化剂有二价锰、银、亚钼、亚铜及硝普盐等。

1953年J.P. 赖利首先应用苯酚-次氯酸盐法测定海水中的氨。让氨与次氯酸盐及苯酚在碱性介质中及在硫酸锰催化剂存在下反应产生蓝色的靛酚, 然后测其光密度, 即可求得氨的浓度。用此法测定海水中的氨时须减压蒸馏, 否则海水中的 Mg^{2+} 将形成氢氧化镁或苯酚-镁沉淀。赖利曾试图加入酒石酸钾钠或EDTA, 以掩蔽 Mg^{2+} , 然后直接测氨, 但未成功。

1966年T. 沙齐用硝普盐作催化剂测定海水中的氨。1969年L. 索洛扎诺又作了改进, 在硝普盐的存在下, 让氨与酚及次氯酸盐反应, 形成靛酚蓝。反应的pH值为9.8, 并用柠檬酸钠防止金属氢氧化物的沉淀。

索洛托诺的方法得到了广泛应用, 但仍有缺点。即测定时形成一种极易挥发而有毒的物质, 经初步鉴定为邻-氯苯酚, 这种化合物能迅速渗入人的皮肤, 此外对鱼类毒性也很大。因此它威胁实验人员的健康, 并污染海水。

吹出法 (blowing-out method)

见道吹出法、水蒸汽蒸出法。

吸收系数 (absorption coefficient)

见朗伯-比尔定律。

吸收剂量 (absorbed dose) 射线通过物质时对物质的影响, 主要取决于被物质吸收的多少。射线被物质吸收后, 因产生电离作用而消耗能量, 被吸收的能量越多, 则在物质中产生的电离作用越强, 破坏作用也越大。考虑射线对物质的作用时, 还应考虑质量大的物质和质量小的物质吸收相同的射线能量, 所受到的影响是不相同的, 因此要用单位质量的物质所吸收的能量来表示吸收的剂量。电离辐射的吸收剂量定义为: 在单位质量被照射的任何物质内所吸收的电离辐射的能量, 称为电离辐射的吸收剂量。通常简称为剂量。在海洋放射化学及海洋放射生态学等研究中剂量主要用于人体和海洋生物。

吸收剂量的SI (国际单位制) 单位是“戈瑞” (原文为Gray), 它是1975年第十五届国际计量大会通过以代替旧单位“拉德” (又译“雷德”或“拉特”) 的单位名称。每千克物质吸收1焦耳的辐射能量时 (例如1千克的生物组织受到1焦耳能量的辐射), 则该物质的吸收剂量为1戈瑞。

1戈瑞=1焦耳/千克

戈瑞 (或拉德) 是任何类型的电离辐射在任何物质中的吸收剂量的单位。

戈瑞的国际符号是“Gy”, 中文符号是“戈”。

我国原用吸收剂量单位“拉德” (定义为每克物质从射线吸收100尔格能量时, 这个物质的吸收剂量为1拉德)。拉德的国际符号是rad。拉德与戈瑞的换算如下式:

1拉德=0.01戈=10毫戈

单位时间内所接收到的吸收剂量为吸收剂量率, 也可以说, 它是指某一定质量的物质 (在受到放射性照射时) 在单位时间内所吸收的辐射能量。其单位应是戈瑞每秒, 即戈/秒或Gy/S。

1戈/秒=1焦/(千克·秒)

1Gy/s=1J/(kg·s)

吸附作用 (Adsorption) 是一种物质在其表面上从与之接触的另一物质中富集一种或多种组分的性质。前一种物质叫吸附剂, 得到富集的组分叫被吸附物。吸附作用在胶体体系中最为重要。胶体颗粒的粒径很小, 但其比表面积却很大, 因而具有很强的吸附能力。

海水中的某些痕量元素能结合在悬浮固体上, 并在较细的沉积物中富集, 就与吸附作用有关。海水资源化学和海水分析化学上常用吸附剂分离提取元素也是靠吸附作用。在河口, 当河流中悬浮固体进入海中时, 其表面上吸附的痕量元素可能发生解吸作用。

吸附作用的本质在于吸附剂表面上的某些基团与被吸附物之间相互作用。在海水中, 大多数固体颗粒都带有电荷, 某些离子的吸附作用, 可能是由静电吸引造成的。在这种情况下吸附进行很快, 并易于逆转。此时若固体带正电, 则将发生阴离子吸附; 若固体带负电, 则发生阳离子吸附。

在海洋化学上, 表面电荷控制吸附作用的说法已流传很久。但不应忘记, 吸附剂与被吸附物之间形成共价键也是造成吸附现象的原因。这后一种吸附称为特性吸附, 而前一种称为非特性吸附。此外氢键或分子间的力 (见分子间力) 也能引起吸附作用。由化学键引起的吸附作用称为化学吸附; 由分子间力引起的吸附称为物理吸附。

非特性吸附不可能导致吸附剂表面带电符号的改变, 而特性吸附可能使固

体上的有效电荷增加、减少、中和或甚至改变符号。例如水合氧化铁在淡水或NaCl溶液中稍带正电荷，因而能吸附阴离子，而在海水中由于特性吸附而带上负电荷，它亦可以吸附阳离子。

吸附剂 (adsorbent)

见吸附作用。

吸附指示剂 (adsorption indicator) 在滴定过程中有沉淀生成(见沉淀滴定法)，此沉淀可以溶胶状态存在，在此情况下，如某种物质可为此沉淀所吸附，且可由其颜色的变化判断此滴定之终点，则该物质就称为吸附指示剂。如用 Ag^+ 滴定卤离子，曙红就是一种吸附指示剂。滴定一过等当点，曙红的荧光作用立即消失，而呈现出紫红吸附色。

吸附等温式 (adsorption isotherm) 吸附量(见吸附作用)一般与温度、吸附物质的压力或浓度有关，前者用于气体的吸附，后者用于从溶液中吸附。用公式表示就是

$$q = f(T, P) \text{ 或 } q = f_1(T, X)$$

如果吸附在等温条件下进行，则有

$$q = f_1(P) \text{ 或 } q = f_2(X)$$

式中 P 和 X 分别为吸附物质的分压和浓度。

这就是吸附等温式，根据它所画出的图形称为吸附等温线。

在海洋化学上，描述从海水中吸附的现象时常用的等温线是兰米尔等温线和弗罗因德利希等温线。

吸热反应 (endothermic reaction) 在反应过程中吸收热量的化学反应。

围油栏 (oil fence) 处理海面溢油的一种重要设备，主要作用是将浮油围集拢来，防止其扩散和漂流，以便下一步的回收及微生物方法和化学方面

的处理。又叫“油栅栏”或“油垣”。

围油栏通常用乙烯柏油防水布制作的带状物。在构造上大致可分为浮体、“帷幕”和重物三部分。浮体是浮在海面上防止浮油越过；“帷幕”则在浮体下而形成一垛水下墙壁，防止石油从下面流走；重物垂在“帷幕”下面，使其保持垂直稳定。

目前，国际市场上有多种型号的围油栏。其中一些是专为在外海使用而设计的，叫“外海型”；另一些则是适用于港湾和其它封闭性水域的，叫“近岸型”。有的围油栏很重，很牢固，运输和展开需要有特殊的装置；另一类围油栏则很轻便。外海型围油栏有拖曳式、锚碇式和自由漂浮式的。有的围油栏长1600英尺，准确操作这种围油栏可以适应风速30—40米，波高2.5米的海况。

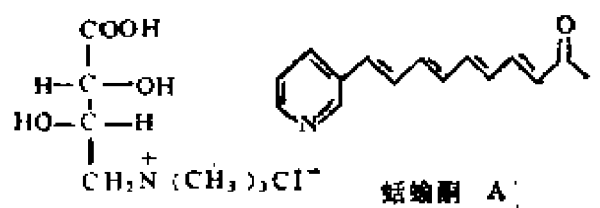
圆形纸色谱法 (circular paper chromatography) 采用圆形滤纸进行纸色谱分析的方法。将滤纸平放在平面皿上，皿底放展开溶剂，上面再盖一块平面皿使之密闭。在纸上划出若干等份，样品点在每一份内靠近圆心的位置。纸中心穿一小孔，通过纸芯或棉花芯将展开溶剂吸上，展开后的色点为弧形。这种方法比一般纸色谱法快速，分离效果也较好，但接近溶剂前缘的一些组分点由于弧形较大，检出灵敏度较低。这种方法曾在海水分析(例如氨基酸分析)中使用。

回滴法 (back titration method)

见格里彭伯格法。

告警信息素 (alarm pheromone) 信息素的一种。动物释放用以传达危险讯息，引起其它同种个体产生警戒

或逃避行为的活性物质。例如长海葵 (*Anthopleura elegantissima*) 受外界伤害时放出一种属于季铵类 (3-羧基-2,3-二羟基-N,N,N-三甲基)-1-氯化丙胺, 称为 anthopleurine 的告警信息素, 可引起同种接受者产生收缩触手等警戒行为。加利福尼亚沿岸后鳃类蛞蝓 (*Navanax inermis*) 在受刺激时, 释放一类黄色疏水性的追迹阻断告警信息素——蛞蝓酮 (Navenone), 使跟踪追踪的同类引起告警和逃避。



an + anthopleurine



蛞蝓酮 B



蛞蝓酮 C

体系 (system) 用观察、实验等方法进行科学研究时, 必须先确定所要研究的对象, 把一部分物质与其余的分开 (可以是实际的, 也可以是想象的)。这种被划定的研究对象, 就称为体系或物系, 而在体系以外与体系密切相关、影响所能及的部分, 则称为环境。为了便于研究问题, 可以把体系分为三种: 体系完全不受环境的影响, 和环境之间没有物质或能量的交换者, 称为隔离体系 (或孤立体系); 体系与环境之间没有物质的交换, 但可以发生能量的交换者, 称为封闭体系; 体系不受上

述限制, 即体系与环境之间可以有能量以及物质交换者, 称为敞开体系。

世界上一切事物总是有机地互相联系着、互相依赖着、互相制约着的, 因此不可能有绝对的隔离体系。但是为了研究问题的方便, 在适当的条件下, 可以近似地把一个体系看成是隔离体系。

体积摩尔浓度 (molarity)

见浓度。

低分子量卤代烃 (low molecular weight halogenated hydrocarbon)

分子量较小和沸点较低的短链卤代烃。在海水中检出的主要有三氯一氟甲烷、二氯二氟甲烷、氯乙烯、三氯乙烯、全氯乙烯、三氯乙烷、二溴乙烷、氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、溴甲烷、三溴甲烷、一溴二氯甲烷、一氯二溴甲烷、碘甲烷等。工业产量很大, 主要作溶剂、载体、化学中间体使用。大多数挥发性高、水溶度小、脂溶度大, 易于在环境中转移, 生物体对其有一定富集作用。大多数也能在海洋生物、近岸表层沉积物、湖泊、大气、土壤中检出。为一类环境污染物。通过工业和城市污水排放、蒸发作用和大气输送等途径进入海洋环境。环境中的生物学过程和现场化学合成作用也能形成短链卤代烃。例如红藻类的海门冬属能合成下列卤代甲烷类化合物 (按丰度降低的顺序罗列): CH_3Br 、 CH_2Br_2 、 CHBr_2Cl 、 CBr_4 、 CHBr_2I 、 CH_3ClI 、 CHBrCl_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 和 CHI_3 。源水氯化处理时形成的卤仿类化合物及其衍生物也能进入近岸海域。在海洋表层水中的含量一般为 ppt 级。不同卤代烃在海洋环境中的稳定性差别很大, 氟氯甲烷类最稳定, 可作为水团混合过程的示踪物。碘代烷和低卤不饱和卤代烃的稳定性较差。卤代烃在海洋生物体内的积累与机体中脂肪的含量呈正相关。能干扰海洋生物正

常代谢过程, 对沉积内厌氧发酵产生抑制作用。

海水中低分子量卤代烃的分析, 可经预浓缩处理用具电子俘获鉴定器的气相色谱仪作测定。

邻苯二甲酸酯 (phthalate)



又称酞酸酯。一类工业上大量生产的有机化合物。常用的有邻苯二甲酸二辛酯、二丁酯、二甲酯、二壬酯、辛十三酯、二丙烯酯等。多为沸点较高的液体。难溶于水。

主要作各种塑料和合成橡胶的增塑剂使用, 少数用作油漆、香料的溶剂和固定剂。作增塑剂用的消耗量占全部增塑剂用量的60%以上。性质较稳定, 是进入环境的一类有机污染物。已在海水、海洋生物和沉积物中检出其存在, 观察到对水生生物有毒害效应。在海洋生物中的含量为ppb级。一般用气相色谱法分析。

邻苯二甲酸盐缓冲溶液 (phthalate buffer solution)

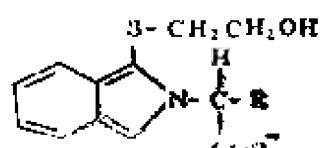
见英国的pH标度。

邻苯二醛 (O-phthalaldehyde)



又称酞醛。无色或微黄色晶体。熔点56°C, 溶于水和普通有机溶剂, 微溶于石油醚。能随水蒸气蒸发。

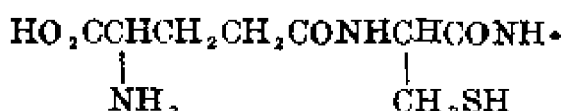
为分析海水中一级胺和氨基酸的一种灵敏的荧光试剂。其原理是在碱性介质中于还原剂2-巯基乙醇存在下, 它与海水中的一级胺(和氨基酸)在室温下迅速反应, 形成具荧光的异吲哚取代衍生物



谷氨酸 (glutamic acid)

$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。即 α -氨基戊二酸。一种酸性氨基酸。 L -谷氨酸为无色鳞片状晶体。比重1.538(20/4°)。200°C升华, 247—249°C分解。等电点3.22。易溶于沸水, 微溶于冷水, 不溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。 $[\alpha]_D^{20} + 8.0^\circ$ (水), $[\alpha]_D^{20} + 31.2^\circ$ (盐酸)。其一钠盐谷氨酸钠用作调味品(即商品味精或味素的主要成分)。为海洋浮游生物中的一种优势氨基酸; 以游离和结合状态存在于海水的溶解有机物、颗粒有机物和沉积物中。在海洋表层水和间隙水的游离氨基酸中相对含量较高。

谷胱甘肽 (glutathione)



CH_2COOH 一种三肽。分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ 。熔点189—193°C(分解)。 $[\alpha]_D^{25} - 21^\circ$ (水)。化学结构为 γ -L-谷氨酰-L-半胱氨酰甘氨酸。广泛分布于动物(肌肉和肝脏)和酵母中。海洋动物肌肉组织中有很高含量。

钋-210 (^{210}Po) (polonium-210)

^{210}Po 的放射性同位素, α 放射体, 半衰期为138.4天。它是 ^{210}Pb 衰变后的第二代子体。大气中 ^{210}Po 降落在海洋后, 很快从上混合层中消失, 停留时间为0.6年。 ^{210}Po 之所以很快地从表层水中除去, 其中浮游动物的代谢活动, 尤其是浮游动物的粪粒, 向海底沉降是个重要因素。因为海洋生物对 ^{210}Po 有高的累积能力, 如海藻、浮游生物、牡蛎、灯笼鱼体内 ^{210}Po 的含量均超过海水 ^{210}Po 浓度的千倍。有一种多毛类 *Unidentified sp.*含 ^{210}Po 特别高, 达

17800 衰变/(分·公斤)(湿重),这可能是由于它的底栖生活所致,因为沉积物中含有较多的 ^{228}Ra 。 ^{210}Po 在鱼体内各组织的含量差异也很大,肠道含 ^{210}Po 最高,肌肉中最低。海洋生物中 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{pb}$ 之比,浮游植物 <5 ,浮游动物约 10 ,在深海鱼类中约 100 。考恩(1976)报道了一种巨藻*Macrocystis pyrifera*对 ^{210}Po 的累积,这种藻对 ^{210}Po 的累积速度是 1.17×10^{-21} 居里/(秒·平方厘米)。

钌-106 (^{106}Ru) (Ruthenium-106) 钌的一种放射性同位素, β 放射体,半衰期369天。海洋中的 ^{106}Ru 来自核试验降落物和核燃料回收工厂的放射性废液。如英国温茨凯原子能工厂向爱尔兰海排放了28 000居里 ^{106}Ru 。尽管 ^{106}Ru 的半衰期不太长,但由于某些生物对 ^{106}Ru (如紫菜等)浓集能力很强,故仍是环境监测的一种重要核素。

海水中 ^{106}Ru 的溶存形态是以阴离子为主,还是以中性化合物为主,说法不一,还有研究的必要。

海底沉积物对 ^{106}Ru 的吸附也因海域的不同而有差别。如大西洋、太平洋、印度洋和地中海的一些沉积物吸附 ^{106}Ru 的能力就比 ^{54}Mn 、 $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Nb}$ 、 ^{59}Fe 等十余种放射性核素强,而爱尔兰海的沉积物对 ^{106}Ru 的吸附能力就比 $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Nb}$ 小些。

吸附作用的实验表明,在海水和沉积物达到平衡,对不同的放射性核素有不同的速度。 ^{106}Ru 达到平衡的速度较慢。

在还原条件下沉积物对 ^{106}Ru 的吸附,稍低于氧化条件下沉积物对 ^{106}Ru 的吸附。

^{106}Ru 是日本茨城县核燃料回收厂向近海排放的放射性废液的主要成分。

经监测,该县近海的一些海洋生物中都可测出 ^{106}Ru 。海藻和浮游生物中的含量最高,其放射性活度超过海水千倍;甲壳类和贝类次之,约比海水高百倍;鱼类的肌肉中含 ^{106}Ru 最低,仅比海水高十倍。

^{106}Ru 在海水中的物理化学性质较复杂。一些实验表明,紫菜、磷虾、贻贝和蛤蜊对 ^{106}Ru 的吸收、累积和排出,随着 ^{106}Ru 在海水中的物化性质而有较大的差异。 ^{106}Ru 在蛤蜊(*Meretrix meretrix lusoria*)贝壳上的吸附相当牢固,不易排出。

据报道,生长在英国温茨凯原子能工厂排污道附近的帚毛虫(*Sabellaria alveolata*)对 ^{106}Ru 的累积能力较强,达 1820×10^{-12} 居里/克(湿重)。

氙 (xenon) 惰性气体元素之一。符号Xe,原子序数54,是惰性气体中分子量最大(131.30),密度最高(5.851)的气体。每100升空气中含有约0.0087毫升。氙在海水中的溶解度的自然对数值与绝对温度成平方反比,与盐度成反比。每千克海水中约溶解0.2—0.9毫微摩尔氙(相当于4—20 $\times 10^{-6}$ 毫升)。不同温度和盐度下氙的溶解度见下表。表中是总压力为760毫米汞柱,相对湿度100%时的溶解度值,单位是毫微摩尔/千克。

氚 (tritium) 又称超重氢,其质量约为氢的三倍,化学符号为 ^3H 或T。氚是氢元素中唯一的放射性同位素,为 β 放射体,半衰期为12.26年。它在自然界中的含量甚微(仅为氢的 10^{-11}),通常是在反应堆内用中子轰击 ^6Li 制出来的。氚可用作氢弹燃料,生产 ^3He ,以及作放射性示踪原子。

海洋中也存在着氚。有天然的,也

温度 (°C)	纯水	盐 度						
		10	20	30	33	35	37	40
0	0.90	0.83	0.76	0.69	0.67	0.66	0.65	0.63
5	0.74	0.68	0.63	0.58	0.57	0.56	0.55	0.53
10	0.61	0.56	0.52	0.48	0.47	0.46	0.45	0.44
15	0.51	0.47	0.44	0.40	0.39	0.39	0.38	0.37
20	0.44	0.40	0.37	0.35	0.34	0.33	0.33	0.32
25	0.37	0.35	0.32	0.30	0.29	0.29	0.28	0.28
30	0.32	0.30	0.28	0.26	0.26	0.25	0.25	0.25

有人工产生的。

海洋中的天然 ^3H 是由宇宙射线通过次级中子与 ^{14}N 进行(n, t)反应在大气中产生的,然后 ^3H 再通过光化学反应和交换反应形成水分子,与雨水一起降落到陆地和海洋中;人工 ^3H 主要是由核爆炸产生的,还有一部分来自原子能工厂的废气排放。将来环境中的 ^3H 主要来源很可能是聚变反应堆产生的。核爆炸产生的 ^3H 通过对流层进入大气与海洋的界面。

据估计,天然的 ^3H 总量约为 3×10^6 居里,原子弹爆炸产生的 ^3H 较少,约为0.07公斤 ^3H /兆吨爆炸量,氢弹爆炸产生的 ^3H 较多,约为2公斤 ^3H /兆吨爆炸量。

氢弹试验始于1952年,在此以前,地球表面 ^3H 的浓度是很低的,在北半球 ^3H 的浓度约为5—10T.U.,而在海洋则更少,仅0.6—1.6 T.U.(凡1 T.U. $\approx 1 \times 10^{-12}$ $^3\text{H}/\text{H}$ 原子的就叫做1个氚单位或 ^3H 单位。以水来说,1个氚单位约等于每升水样含 ^3H 3.2×10^{-12} 居里)。

米歇尔(Michel, 1975)和三宅泰雄(1975)等人报道了 ^3H 在太平洋的分布情况。从水平分布来看,北太平洋 ^3H 的浓度要比南太平洋高3.5倍。

太平洋中不同纬度的表层水, ^3H 的浓度也有所不同。例如中途岛($28^{\circ}10'\text{N}$, $177^{\circ}20'\text{W}$),这个岛处于太平洋西北环流中,岛附近的表层水 ^3H 的浓度变化可以代表北太平洋中纬度和高纬度海域表层水 ^3H 的变化。据调查,1963年表层水 ^3H 的浓度明显地提高,1960年达到最高峰,以后逐渐下降,这与海水中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的变化相似。但在赤道太平洋一些站位,1963年 ^3H 的浓度虽有所提高,但并不明显,1963年后, ^3H 的浓度大体趋于稳定。

^3H 在太平洋和大西洋的垂直分布均随着纬度的不同而有差别。在北大西洋中纬度和高纬度海域,在1000米以深的海水中仍可测出 ^3H ,浓度约为表层水的十分之一。而在南大西洋,超过200米深的海水便测不出 ^3H 。

米歇尔、三宅泰雄等人还根据 ^3H 在太平洋的分布情况,计算了太平洋的洋流速度,水的停留时间和涡动扩散系数等。

氚单位 (tritium unit)

见“氚”词条。

氖 (neon) 惰性气体元素之一,符号Ne,原子序数10,无色无嗅。每100升空气中含氖1.818毫升。氖

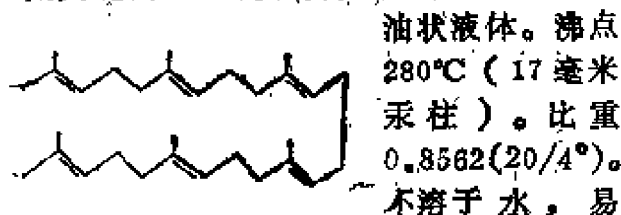
温 度 (°C)	纯 水	盐 度	
		20 -	35
0	10.03	8.74	7.88
10	9.00	8.03	7.26
20	8.26	7.37	6.77
30	7.69	6.90	6.36

在海水中的溶解度见左表(表中单位是毫微摩尔/千克)。不同温度和盐度下氮的溶解度可由溶解度公式(见气体溶解度)计算出来。大洋中氮的分布概括于下表。表中列出大洋不同范围内氮测定值的饱和偏差值(见气体饱和偏差)和标准偏差。表中数据表明:(1)深层海水氮的饱和度高于表层水;(2)大洋中氮含量均处于过饱和状态。

海 域	表层水 (混合层)	深层水 (水深大于100米)
大西洋 (0—20°N)	+4.5±1.1	+5.2±2.7
德雷克水道	+4.4±1.0	+4.6±2.2
赤道太平洋 (10°N—10°S)	+2.4±1.6	+3.3±1.3
北太平洋 (25°N—35°N)	+1.8±0.8	+1.9±1.8

角鲨烯 (squalene) $C_{30}H_{50}$

又称三十碳六烯或鱼肝油烯。一种有规则支链的多不饱和烯烃。属于三萜烯。



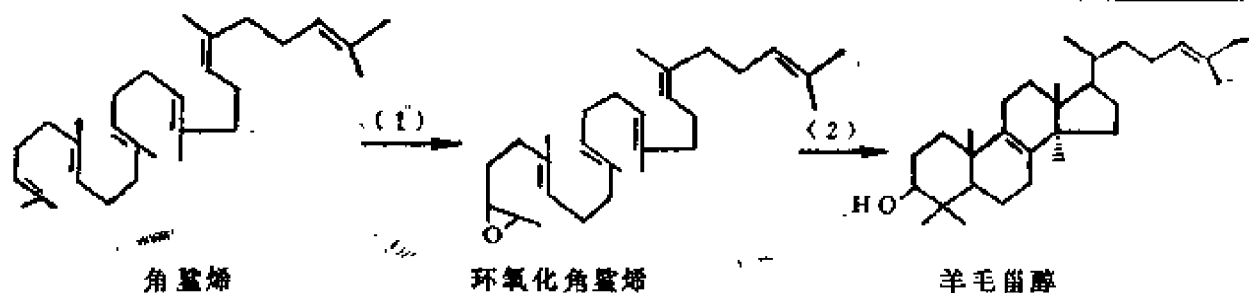
不溶于水, 易溶于油和油溶剂中。微具令人愉快的气味。常压下蒸馏时发生分解。在空气中放置时逐渐吸收氧气而树脂化。存在于某些浮游植物、海水、酵母、细菌、麦芽、橄榄油、麦胚油和稻糠油中, 在鲨鱼肝脏中的含量高达 1300 微克/克 (湿重)。为海洋环境中的一种有代表性的

支链烯烃。鲨鱼体内的角鲨烯有助于深海鲨鱼获得浮力。

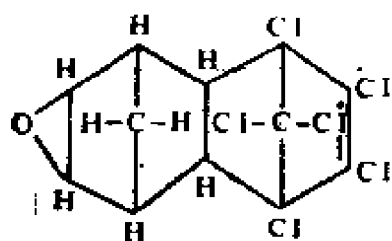
角鲨烯为甾族化合物生物合成的一种中间体或前身物。此合成首先为角鲨烯环氧化酶 (1) 所催化, 在分子氧和还原辅酶 II 同时存在下形成环氧化角鲨烯, 然后由环氧化角鲨烯环化酶 (2) 所催化, 环化而成为羊毛甾醇。在环化过程中伴有甲基的转移, 即 C-14 的甲基转移至 C-13 上, C-8 的甲基转移至 C-14 上。

羊毛甾醇经过侧链上双键饱和、双键移位 ($\Delta^8 \rightarrow \Delta^5$) 以及 C-4 和 C-14 上三个甲基的脱除后转变为胆固醇。

生物合成



狄氏剂 (Dieldrin)



狄氏剂的氧化产物。一种有机氯杀虫剂。

纯品为无色晶体。熔点 $175-176^{\circ}\text{C}$ ，比重1.75。工业品为褐色固体。难溶于水，易溶于有机溶剂。对酸和碱都很稳定。杀虫效力和残效均较艾氏剂强而持久。用于防治蚊、蝇、蟑螂、白蚁、蝗蝻以及地下害虫、棉作物害虫、森林害虫等。一般加工成粉剂、可湿性粉剂、乳剂使用。也可与其他药剂和肥料配用。为在海洋环境中检出的一种持久性污染物。自七十年代以来有些国家已禁止使用。

迎头法 (frontal method)

又称前沿分析法。色谱分离的操作技术之一。将混合物试样连续地通过色谱柱，吸附或溶解能力最弱的组分最先流出色谱柱，其次流出的是最弱的和次弱的组分之混合物，然后是最弱、次弱和第三弱的三个组分之混合物，余类推。此法在分离多组分时，除第一组分外其余均非纯态，因此仅适于分离较简单的混合物。通常采用积分型检测器来测定浓度分布曲线。

纸色谱法 (paper chromatography)

以纸为载体的色谱法。分离原理属于分配色谱的范畴。固定相一般为纸纤维上所吸附的水份，流动相为与水不相混溶的有机溶剂；也可将纸吸附其他物质（如甲酰胺、缓冲液等）后作固定相。样品点在纸条的一端，然后在密闭的槽中用适宜的溶剂展开。当溶剂移动一定的距离后，由于各组分移动的距离不同，最后形成相互分离的斑点。将纸取出使溶剂挥发后，用显色剂或其他方法确定斑点的位置。定性、定量的方法和应用范围都与薄层色谱法类似。曾用于海水和沉积物样品中碳水化合物、氨基酸、酚类等有机组分的分离、分析。

系统误差 (systematic error)

见误差。

灵敏度 (sensitivity)

一般指仪器、设备、试剂或测试方法对微小外加作用显示出的敏感程度。例如：天平或电表的灵敏度指每一微小单位的量（如毫克、微安培）能使其针移动的格数；无线电接收机的灵敏度指它在规定输出下所能接收的最弱电信号；化学分析方法及试剂的灵敏度指其所能检出的最小物量或最低浓度。

陆源正构烷烃 (terrigenous

n -alkane) 陆地植物经生化过程合成的正构烷烃。在海洋化学中主要指陆地高等植物表皮蜡质中的正构烷烃成分，其分子量较高，主要分布于 $n\text{-C}_{20}$ 。

— $n-C_{25}$ 之间, 奇碳烃的含量显著高于偶碳烃。能通过河川、大气粉尘或气溶胶的方式输入海洋环境; 由于化学性质稳定, 在海洋有机地球化学的研究中作为陆源标示物。

陆源有机物 (terrigenous organics) 一般指陆地植物所特有的有机物质。有明显的组成或结构特征。能经径流、大气输送和水筏运等过程进入海洋, 为海洋沉积物有机地球化学研究中的一类来源指示物。如长链(C_{25} — C_{35})正构烷烃(奇碳优势)、长链(C_{20} — C_{30})正构烷酸和正构烷醇(偶碳优势)、以松香烷为基本骨架的二萜系化合物、木质素等。在靠近陆地的沉积物中含量最高, 而且与沉积物中的粘土矿物和花粉含量相关。在有大量陆地土壤输入的沉积区域(如黑海), 陆源类脂物的比例远超过海洋类脂物; 在初级生产力高的大洋区(如卡里亚科海沟)沉积物中, 则以海洋类脂物占优势。

阿伦尼乌斯理论 (Arrhenius theory) 1887年瑞典化学家 S.A. 阿伦尼乌斯提出的理论, 认为电解质在水溶液中有一部分离解为离子, 并且溶液浓度越低, 离解的程度就越大。此理论在解释溶液的性质方面, 曾起过重大作用。但自离子化合物的观点建立以后, 发现此理论只适用于弱电解质。对强电解质溶液性质, 可用德拜-许克尔理论来解释。

阿克洛夫-托马斯规则 (Akerlof Thomas's rule) 1934年 G. 阿克洛夫和 H.C. 托马斯发现, 在具有同样价型的一组电解质中, 选择一种作为参考物质, 则该组任何其它电解质与参考电解质活度系数 γ 比值的对数随浓度呈线性变化, 即

$$\log \gamma / \gamma_{ref} = B^* m$$

式中 γ_{ref} 为参考电解质的活度系数, B^* 为经验常数, m 为电解质的重量摩尔浓度。

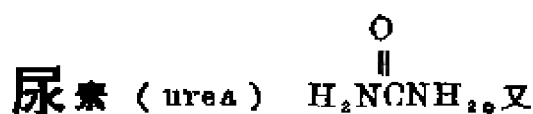
经验证明, 在许多情况下, 直到离子强度为2m时这一规则仍然成立。并且还可以推广到多组分电解质体系。

阿特金斯, W.R.G. (William Ringrose Gelston Atkins, 1884—1959) 于都柏林的特里尼蒂学院毕业, 先后在该院化学系和植物系任教。1921年任英国普利茅斯海洋生物研究所的普通生理学主任, 除第二次世界大战外, 在此任职至1955年3月, 以后退休。他曾获博士学位, 是英国皇家学会会员。

阿特金斯对海洋化学的贡献是1923年将比色法用于测定海水中的磷酸盐和硅酸盐。此法简单, 也比较准确, 并能在船上进行。从而开创了研究海水中营养盐的新阶段。继此以后, 他与一些同事对英吉利海峡区营养盐(包括氮)进行了较长时间系统的研究。还研究了微量元素Zn、颗粒成分以及营养盐对海洋植物生长的影响。另外他还用光电池的技术在海上的透光率方面作了大量研究工作。

附着物腐蚀 (deposit corrosion) 腐蚀性介质中由于对金属材料表面上非连续性附着层所引起的局部腐蚀(见腐蚀形态)。在海洋环境中的附着物主要是附着生物, 破损的漆膜和锈层, 以及泥沙和废物等。附着物下面的金属表面处供气不良, 往往成为通气差电池(见通气差电池)的阳极活化区, 因此容易发生局部腐蚀。海生物附着所造成的生物污损腐蚀(见生物污损腐蚀), 在不同程度上与生物代谢活动和代谢产物有关。海水中使用的不锈钢、铝合金等钝态金属(见金属钝化)与合

金容易发生附着物腐蚀。



又名脲或碳酰胺。无色晶体。熔点 132.7°C 。比重 $1.335(20/4^\circ)$ 。溶于水和乙醇。为人和哺乳动物体内蛋白质代谢的一种最终产物，也是动物体排出的一种主要的有机氮化物。在海洋环境中普遍存在，主要来自海洋动物的排泄和异养微生物对蛋白质、氨基酸的分解；人类活动对近岸海域也有一些输入。尿素是浮游植物可利用的一个氮源；在化学上能参与多官能团缩聚物的形成。在海水中的浓度随浮游植物的盛衰而波动，但代表性的浓度值为5微克碳/升。

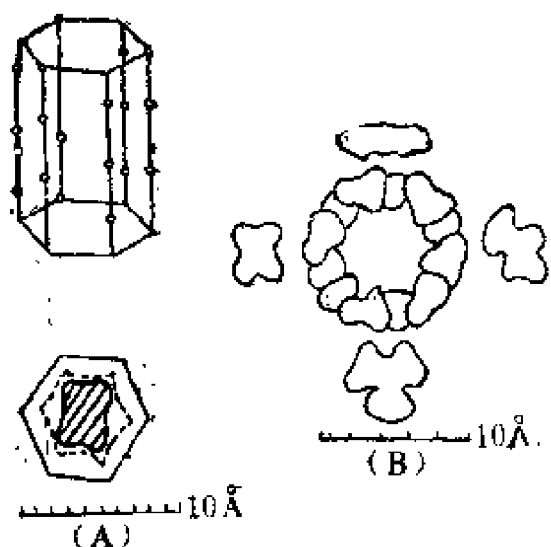
海水中尿素的含量可在不经预浓缩的水样中直接测定。主要有三种方法：

(1) 丁二酮一酚法。丁二酮一酚在弱氧化剂存在下的强酸溶液中与尿素反应形成缩合产物，再与氨基脲和锰离子反应形成洋红色的分子络合物。用比色法测定。(2) 尿素酶法。在海水试样中加入已除去氨的尿素酶，用靛酚法测定尿素酶促水解所释出的氨。(3) 次氯酸盐法。水样中的尿素在 $\text{pH}7.7$ 的次氯酸盐溶液中发生氯化反应，此中间产物与加入的酚迅速缩合而形成绿黄色产物。用比色法测定。

尿素加合物 (urea adduct)

又称尿素包合物或尿素包藏物。正链烷烃及其衍生物与尿素形成的结晶复合物。形成这种复合物时，尿素分子以氢键联系排列成平行管状或螺旋状结晶，形成六方晶格的管道，管道直径为 5\AA ，恰好适合于直链分子的曲折排列，直链分子嵌入管道后形成包合物。由于受结晶管道的空间限制，多数具支链和环状结构的化合物不能嵌入管道，因而不能形成包合物（如图）。尿素包合物的形

成可用于正链烷烃及其衍生物的分离。在石油加工工业、海洋有机化学和有机地球化学的分离技术中应用很多。例如石油产品（航空煤油、润滑油等）脱蜡、自海洋样品预分离的烃类级分中分离正链烷烃等。在欲分离的有机相中加入尿素-甲醇饱和溶液，尿素包合物即以无色絮状晶体析出，分出后用 $60-70^\circ\text{C}$ 的水处理，则尿素溶解而释出正链烷烃。操作简单、快速，重现性好。缺点是根椐被分离的混合物，有时在加合过程中会带进某些单支链或环状的分子。其特效性不如 5\AA 分子筛法。



尿素加合物晶格示意图

- A—每个圈表示一个尿素分子(上)；
吸有烃的尿素晶格横切面(下)；
B—尿管道直径与直链分子和支链分子的范德华力半径对比图：
紫(嵌不进)(上)；正链烷烃(能嵌进)(左)；单支链分子(有的能嵌进)(右)；双支链分子(嵌不进)(下)

尿嘧啶 (uracil) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$

一种含两个氮原子的六元杂环化合物。为构成核酸的一种含氮碱。有互变异构现象：



酮式(2,4-二氧嘧啶) 烯醇式(2,4-二羟基嘧啶)

8画

MBTH法 (MBTH method) 测定海水中溶解单糖总含量的一种方法。在海水试样中直接加入还原剂硼氢化钾的水溶液, 游离单糖被定量还原为相应的糖醇, 用稀酸分解过剩的硼氢化钾, 用过碘酸氧化, 每摩尔的糖醇被定量氧化为两摩尔的甲醛, 以亚砷酸钠终止氧化反应。加入MBTH试剂与甲醛反应, 测定635毫微米处的吸光度。结合糖不发生水解。不同的游离单糖都定量转化为相同的产物甲醛。等摩尔浓度的不同的糖都给出相同的吸光度应答, 故可用单一糖 (例如葡萄糖) 作为比较标准。此法不受海水中无机盐、营养要素、有机酸和多数氨基酸的干扰。主要缺点是操作手续较繁, 分析费时。

此法也用于总溶解糖和多糖总量的测定。经过水解处理, 使海水试样中的多糖定量转化为单糖, 即测出总溶解糖的含量。从中扣除分样中总游离单糖的含量, 即得到多糖的浓度。

pH法 (pH method) 一种测定海水碱度的方法。1940年由T.G. 汤普森和D.H. 安德森提出, 随后又为一些人所改进。此法以一次pH测定为基础, 故得名。在C. 卡伯森的改进方法中, 在 V_1 立方厘米的样品中加入 V_2 立方厘米的标准盐酸, 用不含 CO_2 的空气除去水样中的 CO_2 , 测定最后的pH。然

在生物细胞内主要以酮式存在。自水中结晶者为无色针状体。熔点 335°C 。易溶于热水, 微溶于冷水。存在于海洋生物、颗粒物和海水的溶解物中。在有机地球化学的研究中作为一种生源标示物。

后按下式计算碱度:

$$A = \frac{1000}{V_1} \cdot V \cdot M - \frac{1000}{V} (V_1 + V) \times \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}}$$

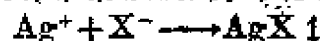
式中 M 为盐酸的体积摩尔浓度。 $\frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}}$ 这一项代表 H^+ 的总浓度, γ_{H^+} 是 H^+ 的活度, 可由测得的pH求出。 γ_{H^+} 为 H^+ 离子的活度系数, 可由实验测定。按卡伯森的测定结果, 25°C 时 γ_{H^+} 为0.741。此值与根据该温度、盐度计算的值完全一致。

此法简单而快速测定海水的pH, 但精密度和准确度较差。

法杨司法 (Fajans method)

一种测定卤素离子含量的方法。由K. 法杨司于1923年提出, 故得名。1938年三宅太雄建议用改良的法杨司法测定海水氯度。

在海水样品中加入荧光黄指示剂, 用 AgNO_3 标准溶液滴定, 其反应如下:



式中 X^- 为卤素离子, 生成的 AgX 胶体沉淀能选择吸附溶液中卤离子和银离子, 在等当点前溶液中卤离子浓度较大, 沉淀表面主要吸附卤离子, 构成带

负电荷的胶粒。稍微超过等当点时, 溶液中卤离子浓度大为减少, 银离子浓度迅速提高, 此时 AgX 沉淀转而吸附银离子, 使胶粒带正电荷。由此可知, 在等当点前后沉淀表面由负电荷变为正电荷。萤光黄指示剂是一种有机弱酸, 在溶液中可解离为萤光黄阴离子, 呈黄绿色。在等当点前萤光黄阴离子不被吸附。等当点后带正电荷的氯化银胶粒强烈吸附萤光黄阴离子, 使其电子结构重新排列, 导致颜色发生变化, 使沉淀表面由乳白色变为淡红色, 指示到达滴定终点。

由于颜色变化是发生在沉淀的表面上, 所以应尽量使沉淀的比表面大一些, 即 AgX 沉淀的颗粒粒径要小一些, 为此, 应于溶液中加入淀粉, 保护胶体, 以减少滴定过程中 AgX 的凝聚。

法拉第定律 (Faradays law)

电解时, 电极上发生的电化学反应与溶液中通过的电量之间的关系是: (1) 某物质于电极上析出的量与通过该体系的电量成正比; (2) 通过同样的电量时电极上析出的各物质的量与各物质的化学当量成正比。这就是法拉第定律。用公式表示就是

$$Q = nF \frac{W}{M}$$

式中 Q 为通过电解池的电量, n 是电解反应中电子转移数, W 和 M 是析出物质的量和原子量, F 是法拉第常数。

法拉第定律是海水电化学分析的基础。

显然, 只有电极上不发生其他负反应时, 上式才成立。

河口化学 (estuarine chemistry) 研究河口中化学物质的通量、形态、性质、迁移变化过程和机理的一门学科。河口是一个半封闭的近岸

水体, 与海水自由相通。河口中的海水, 在一定程度上被陆源淡水所稀释。据估计每年约有 250×10^{14} 克地壳风化产物进入海洋, 其中90% (225×10^{14} 克) 是通过河流输入的, 包括 42×10^{14} 克溶解态物质, 和 183×10^{14} 克颗粒态物质。河口物质通量是研究海洋中物质收支平衡的依据。由于河流将一些营养物质、有机物、悬浮物及泥沙带入海洋, 这对河口区生物生产量, 渔业生产, 水上运输及沿岸建设都有重要影响。

河口是陆源淡水与海水的交汇区, 因此它是一个独具特点的复杂系统。河口水由低离子强度向高离子强度, 由低pH向高pH过渡, 其中发生许多复杂的反应和过程, 如各种悬浮物和胶体的絮凝和沉积, 吸附和解吸, 沉淀和溶解等。此外还受到物理因素的影响; 由于河水中含有较多的有机物质, 它对上述过程的影响, 十分复杂, 这也是河口化学的一个特点。近年来由于工业生产的发展, 大量废水通过河口入海, 一些污染物在河口区的迁移变化, 自净情况, 以及对近岸污染情况更引人注目。

河口化学是1960年后才逐渐形成的一门新的学科, 近年来, 国际专业会议的召开, 大量研究论文的发表, 专业学术刊物的出版, 都表明河口化学正方兴未艾。

《河口化学》(《Estuarine chemistry》) 本书为有关河口化学的最早的一部专著, 1976年由J.D.巴顿和P.S.利斯编辑出版(Academic Press (London))。书中对当时所能取得的材料作了详细的评述, 着重讨论影响河口化学种类的行为的诸过程, 并对若干特定的河口作了讨论。全书共分七章, 主要内容为: 河口化学的基本性质和过程, 河口沉积过程, 河口有机

过程, 河口混合时溶解成分的保守行为和非保守行为, 影响河口沉积重金属的过程, 河口化学研究中的放射性示踪物, 接受工业和民用废水重大输入的河口中的化学过程。本书是海洋学、海洋化学、湖沼学、水生地球化学和环境化学等项研究的重要参考书。

河口环境 (estuarine environment) 河口区是一个变动的环境, 来自淡水流域的水经此流向海洋。从物理海洋学家的观点来看, 河口是“一种半封闭式的沿岸水, 与海洋相连, 河口区的海水被来自陆地的淡水不同程度的稀释”。虽已提出其他一些定义来描述世界上许多不同类型的河口区, 但其一个共同的特点是: 河口只限于海洋潮汐涨落区内的水域。

河口的主要特征之一是盐度的变动, 它取决于淡水的流入量。典型的特点是, 表层较淡而底层盐度较高, 因为海水潜入河口近底层的量比表层多。在时间和地理位置上都有变化的潮汐也会影响盐度: 涨潮时盐度增高, 退潮时盐度降低。这种变化在河口的中部更大。河口环境的盐度有季节性变化。雨季时河口环境的盐度近似淡水, 干季时完全似海水。由于河水在冬季较海水冷而夏季较海水暖, 所以河口区的温度变动较沿海和外海大。

因为在水中有着一一定量的泥砂, 透明度(见“透明度”)低, 所以光线不能象在外海水域中那样透射到深处。河口的底质几乎往往被泥砂所覆盖, 而泥底是最常见的底质类型。底泥中有丰富的、主要来自沿潮线以上的植物等有机碎屑。这些植物主要由温带区沼泽草地的水草和芦苇或热带区的红树所组成。

河口动物主要来自海洋。许多浅海种类(生活在大陆架浅水域的种类)在同游入海之前, 把河口作为一个索饵场。

河水 (river water) 河流里的水。每年由大陆通过河流向海洋输入的水量为 0.32×10^{20} 克, 其中溶解固体的浓度平均为130ppm, 亦即每年输入的固体总量为 42×10^{14} 克, 它是海洋的主要物质来源。

现在一般认为, 由河流带入的溶解组分必将从海水中沉淀出来, 或通过大气返回大陆, 即海洋处于一种稳定状态: 溶解组分的输入量大致等于它们的输出量。

河水与海水中各种主要溶解组分的比例明显地不同, 前者富含 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、溶解硅和 SO_4^{2-} 而后者则主要是NaCl溶液。二者的主要组分如表所示。

河水与海水的主要组分

组分	河水(ppm)	海水(ppm)
Cl^-	7.8	19000
N_T^+	6.3	10500
M_T^{2+}	4.1	1300
SO_4^{2-}	11.2	2650
K^+	2.3	380
C_T^{2+}	15	400
HCO_3^-	58.4	140
SiO_2	13.1	6
NO_3^-	1	—
F_T^{2+}	0.67	—
Al	0.01	9.001
B_T^-	—	65
CO_3^{2-}	—	18
S_T^{2+}	—	8
溶解有机碳	9.6	0.5
总计	129.5	34.467

河鲀卵巢毒素 (tetrodotoxin)

鲀毒鱼类中存在的一种毒素。鲀毒鱼类指一大类广泛分布在温带和热带海域, 包括三刺鲀科、鲀科、刺鲀科、翻车鲀科、鳞鲀科、革鲀科和箱鲀科的将近一百种河鲀鱼。其卵巢、肝脏、血液、皮肤和肠道中含有河豚素 (tetradotoxin)、河鲀酸 (tetradononic acid)、河鲀卵巢毒素和河鲀肝脏毒素 (hepatotoxin), 总称为河鲀毒素, 其中以河鲀卵巢毒素的毒性最强。通常所谓“河鲀毒素”即指该毒素。

河鲀卵巢毒素分子式 $C_{11}H_{11}N_5O_{11}$, 分子量 319。无色棱形结晶。无明确熔点, 200°C 以上逐渐变黑, 300°C 以上仍不分解。 $[\alpha]_D - 8.64^{\circ}$ 。弱碱性, $pK_a 8.5$ 。不溶于水 and 常用有机溶剂。在酸性介质中溶解。对碱不稳定, 易发生降解。剧毒性, 对小鼠的半数致死量为 8 微克/公斤 (皮下注射), 对人体的致死量约 0.5—0.9 毫克。中毒症状在早期 (半小时内) 为无力、昏迷和眩晕; 继之手脚知觉异常; 出汗, 血压降低; 严重时胸痛、肌痛、呼吸困难、皮肤发青和麻痹痉挛。一般在 24 小时内因呼吸麻痹致死, 死亡率较高。

河鲀卵巢毒素还发现于加利福尼亚的肥渍螺 (*Taricha torosa*)、红腹渍螺 (*T. rivularis*) 和粗皮渍螺 (*T. granulosa*) 卵中, 美洲哥斯达黎加的四种斑足蟾属 (*Atelopus varius*, *A. ambulatorius*, *A. cruciger*, *A. planispinus*) 皮肤中, 我国台湾省鰕虎鱼 (*Gobius criniger*) 和澳大利亚的蓝斑章鱼 (*Hapalochloa maculosa*) 后部唾液腺。文献中的 *Tarichatoxin*, *Fugupoison*, *sheroidine*, *tetradontoxin* 和 *maculotoxin* 等均与河鲀卵巢毒素同物。

油母质 (kerogen) 海洋沉积

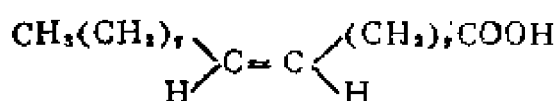
物中存在的一类结构复杂的不溶性高分子量有机物质。也广泛存在于其他地质体中。自沉积物样品中分离油母质的一般程序是: 先用溶剂萃取移去类脂物, 后用稀盐酸和氢氟酸 (48%) 处理脱矿, 以除去碳酸盐和硅酸盐, 再用溴化锌重液 ($d_{20} = 2.0$) 作沉浮分离, 即得到灰份含量很低的油母质。

油母质是由沉积物中的原始有机物质转变而成。在现代沉积物中, 植物的孢子花粉残余物可直接转化为油母质, 但大部分有机物质则要经过细菌分解和再合成转化为腐植质后, 再转化为油母质; 随着沉积物埋藏深度和温度的增加, 油母质进一步转化为烃类。

油母质主要由碳、氢、氧组成, 含少量氮、硫及其他元素。化学组成主要受三种因素影响: (1) 原始沉积时的沉积环境; (2) 原始有机物质的类型; (3) 成岩作用中的演化程度。深水还原条件下形成的油母质富含氢和氮, 近岸浅水氧化环境里形成的油母质含氢和氮较少。含碳量随埋藏深度而增加。

油母质的研究对认识有机物质的成岩转化和推断生油潜力具有重要意义。研究方法包括元素分析、氧化降解、热分解、有机差热分析、红外光谱、X-射线衍射、顺磁共振、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值测定等。

油酸 (Oleic acid) 即顺一十



八(碳)烯-9-酸。一种含有一个双键的不饱和脂肪酸。为组成油脂的脂肪酸。无色液体, 在空气中颜色逐渐变

深。沸点 268°C (100毫米汞柱)。熔点 13.2°C 。比重0.8905 ($20/4^{\circ}$)。不溶于水。溶于乙醇、乙醚等多种有机溶剂。具表面活性。为海洋生物中的一种类脂成分。也存在于海水中。

沿海环境 (coastal environment) 又称浅海区。与外海水域一起构成大洋区的两个主要组成部分。沿海水域与外海水域之间的分界线并不十分清楚。通常大陆架之上覆水域被认为沿海区。沿海环境物理因子的变化范围一般要比外海大得多, 这些因子可因季节及地理位置的不同而有变动。这是由于受到陆地淡水的影响, 引起沉淀、盐度和营养物的变动所致。因为沿海区 (不到200米深) 波浪的作用会搅起底部的沉积物, 使营养物质重新进行混合和再循环。近岸水域中的化学成分的变化也较大。

光线是沿海水域上层最重要的环境因子之一。透光层的深度取决于纬度、季节和水中颗粒物数量。就是在透光层内, 光特性亦因各种波长不同而穿透力不同。一般来说, 黄绿光波可透入沿岸水域。

沿海地区由于工业集中, 人口稠密, 工业生产中的“三废”和城市民用废物大部分汇聚于此; 沿海渔业资源和矿产资源丰富, 交通航运频繁, 是人类活动的重要场所。加上沿海海域大多水浅流缓, 因此海洋污染问题出现的要格外早, 又格外严重。

波义耳, R. (Robert Boyle 1627—1691) 英国化学家, 物理学家。生于爱尔兰的芒斯特。具有非凡的记忆力和语言才能。1635—1638年在伊顿学校学习。1639年后在法国、瑞典、意大利旅居和学习。1644年回国, 1645

—1652年定居于多尔塞特, 博览了科学、哲学、神学等方面的书籍, 开始研究当时最新的学问。加入Invisible College (但未见学院), 1654—1668年移居牛津。1663年Invisible College发展为皇家学会。被选为会员, 1680年任皇家学会主席。波义耳是近代化学之父。波义耳定律为人所熟知。其在海洋化学方面的成就是: 著有“海水盐分的观测与实验”一书。他从许多航海者和潜水员处取得海水样品, 重复进行实验, 提出在海水中加入硝酸银就会产生白色沉淀 (氯化银) 的结论。研究盐分的化学试验方法。认为“海水盐分是淡水自大陆部分溶出盐分而生成的”。他收集了伦敦的井水、英国的江河、湖泊的淡水样品进行试验, 发现都能产生少量白色的混浊物。从而指出: 这是由于即使在淡水中也都含有一些盐类的缘故。其主要著作有: 《关于空气弹性的物理机械新实验》、《各种形态和性质的起因》、《关于颜色的实验和考虑》、《关于实验自然哲学价值的某些考虑》等。

波义耳定律 (Boyle's law) 1662年英国R.波义耳由实验得到气体的体积与压力之间的关系, 即在低压下, 当温度保持不变时, 一定量的气体的体积 V 与压力 P 成反比, 故称。公式表示为

$$PV = C$$

或

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

式中 C 在气体量固定, 温度不变时为常数; V_1 和 V_2 分别表示气体在压力 P_1 和 P_2 时的体积。

大多数气体在室温左右, 压力与大气压力相差不大的情况下, 都能很准确的符合于这一定律。但一切气体在高压下产生显著的偏差。

波美浓度 (Beaumé Concentra-

tion) 表示溶液浓度的一种标度。把波美比重计侵入溶液中用测得的度数表示浓度。符号为Be(Beaumé的缩写)。起初规定,以15%的氯化钠水溶液12.5℃时的浓度为15°Be,而纯水为零度,其间等分为15格,再以等距离刻15度以上的度数。现以15°时比重为1.84的浓硫酸的波美浓度为66°Be,进行刻度。在海盐生产方面常用以表示卤水的含盐量,每度约等于含盐量1%。

泡沫分离技术 (foam separation techniques) 一种化学分离用的分离技术。1959年F.西巴将泡沫浮选法用于分析技术中,1971年开始用于分离海水中铍、铝、汞等微量元素。

在海水中加入与被分析离子电荷相反的表面活性剂和(或)捕集剂,由于静电或化学作用它们相互作用联结在一起,当通入空气或其他气体,因表面活性剂在水溶液中有富集在气体或液体界面的倾向,呈定向排列,使欲分析离子随表面活性剂或捕集剂一起被气泡带至液面,用简易方法将浮在液面泡沫收集起来,将被测元素从海水中分离出来,加入消泡剂破坏泡沫,可用原子吸收或气相色谱等方法测定。

泡沫浮选能定量地从海水中富集分离痕量元素,所用器皿简单,自七十年代已受到重视。

沸石 (Zeolite) 亦称泡沸石,为沸石族矿物的总称,包括一系列含水的钙、钠、钾的铝硅酸盐矿物。因成分不同,可分为方沸石[NaAlSi₃O₈·H₂O、辉沸石(Na₂,Ca)[Al₂Si₄O₁₆·6H₂O等。其结构特征为具有铝硅酸盐四面体网状格架,有可作为离子交换的阳离子及不固定的水分子,使有可能发生逆转的脱水作用。其含水量与外界温度及水蒸汽的压力有关。加热时水分可

徐徐逸出,但并不破坏其结晶构造。除天然产品外,亦可由人工合成。沸石可作为分子筛用以吸附、分离其他分子或离子。一种天然的斜发沸石可用于海水提钾。

实际气体的状态方程式 (equation of state for non-ideal gases) 实际气体只在低压条件下才可近似地看作是理想气体(见理想气体),其行为符合理想气体状态方程。当压力增大,气体分子之间的距离缩短,分子之间的相互吸引力就表现出来,这时气体分子自身所占的体积也不能忽略。因此,实际气体的行为将偏离理想气体状态方程式。1873年荷兰科学家J.D.范德华考虑了高压下上述两个不可忽略的因素所产生的影响,将理想气体状态方程修正为

$$\left(p_c + \frac{n_g^2 a}{V^2}\right)(V - n_g b) = n_g RT$$

式中 a 是与分子之间吸引力有关的常数; b 是与分子自身所占的体积及压缩系数有关的常数。

气体	范德华常数*	
	a	b
N ₂	1.390	0.03913
O ₂	1.360	0.03183
Ar	1.345	0.03219
CO ₂	3.592	0.04267
Ne	0.2107	0.01709
He	0.03412	0.02370
CH ₄	2.253	0.04278
Kr	3.318	0.03978
CO	1.485	0.03985
N ₂ O	3.782	0.04415
X _e	4.194	0.05105

* a 的单位为大气压升²/摩尔², b 的单位为升/摩尔。

上式称范德华方程式, 它比理想气体状态方程式更符合于实际气体的行为。式中常数 a 、 b 称范德华常数, 其数值见表。

定性分析 (qualitative analysis) 鉴定物质中含有哪些元素、离子或功能团等, 但不确定其含量。

定量分析 (quantitative analysis) 测定物质中各成分的含量。根据所用方法不同, 可分为重量分析、容量分析和仪器分析三类。因分析试样用量和被测成分的不同, 又可分为常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析和痕量分析等。

定鞭金藻毒素 (prymnesin) 从小定鞭金藻 (*Prymnesium parvum*) 分离的一种毒素。化学结构初步确定为一种多糖, 含100个己糖分子, 三种己糖即葡萄糖、半乳糖和甘露糖, 比例为2:2:1, 其中二十六个羟基被四种长链脂肪酸即十四酸、硬脂酸、软脂酸和油酸所酯化, 比例为2:8:2:1。从甲醇提取液分离的毒素, 分子量为2300±

1800, 含C42.5%、H6.95%、没有N、P、S等其他元素, O为50.5%。糖占70%。用氯仿-甲醇(7:3)提取的毒素称为定鞭金藻毒素-b。与上述毒素的性质不同。金藻毒素性质很不稳定, 在98℃, pH4的水溶液中受热15分钟后, 全部失活; 在pH8时在水溶液中放置一天也全部失活。

定鞭金藻毒素具有鱼毒性、溶血性、溶细胞和镇痛作用等多种生理活性。体外试验可使艾氏腹水癌细胞溶解。

小定鞭金藻为咸水和淡水单细胞藻, 大量繁殖时使水体变为褐色, 大量鱼类被致死, 对淡水养殖的危害很大。

空气 (air), 弥漫于地球周围的混合气体。接近地面的干燥空气在标准状况下每升重1.293克。离地面愈高, 空气愈稀薄。主要成分为氮和氧。以体积计, 氮约占4/5, 氧约占1/5。实际上除氮、氧外, 尚含有水汽、二氧化碳、氩、氙等气体。干燥空气的平均组成一般如下:

成 分	体积百分率	重量百分率
O ₂	20.95	23.14
N ₂	78.09	75.54
A	0.93	1.27
CO ₂	0.03	0.05
其他(He, Ne, Kr, Xe, CH ₄ , N ₂ O, H ₂ , O ₃ 等气体)	微 量	微 量

空气与海洋之间除了有能量转移之外, 还有物质转移, 例如水、气体以及多种化学物质的交换。

空气吹出法 (air blowing out

process)

见道吹出法

空白试验 (blank test)

见空白校正

空白校正 (calibration of blank) 是校正试剂和器皿中杂质所造成的系统误差, 一般用空白试验来消除。

空白试验是在不加试样情况下, 按照分析海水样品条件操作进行试验。测得结果为空白值, 从海水分析结果中扣除空白值, 就得到比较可靠的分析结果。例如用光度法测定海水中磷酸盐、硅酸盐、硝酸盐及铁、铜等都需要进行空白校正。

空泡损害 (cavitation damage)

高速运动的腐蚀性液体中金属材料遭受腐蚀损害的一种特殊形式。液体在激烈转动、振动或高速流动中受到阻碍时, 局部压力会低于常压。一定温度下, 当局部压力低于液体蒸气压时, 就会沸腾而形成空泡。在下流正常压力处, 空泡瞬时破灭并且产生巨大的水锤作用 (见水锤), 压力可达数千大气压。在此反复冲击下, 金属材料的表面膜层受损剥落, 暴露出新的活化表面, 甚至会产生塑性形变。在腐蚀性液体中, 这种机械冲击和电化学反应协同作用所产生的腐蚀-侵蚀 (见侵蚀), 统称空泡损害。若其中电化作用为主, 则称为空泡腐蚀; 若机械作用为主则称为空泡侵蚀。与海水接触的循环泵、涡轮机、螺旋桨和方向舵, 由于海水以高速湍流形式运动, 其中叶片顶部和腔体突变处最容易发生空泡损害。防止或减轻空泡损害的措施很多, 主要有 1. 适当选材。如使用抗空泡损害性能好的奥氏体不锈钢、镍铜铝合金和铝青铜等; 2. 合理设计。如降低流速, 避免液体受阻, 减小振动等; 3. 增加液压或充气缓解; 4. 涂覆衬里等。另外, 添加缓蚀剂 (见缓蚀剂) 和施加阴极保护 (见阴极保护) 也有一定效果。

空-海环境界面膜 (ambient air/sea interfacial film) 在自然条件

下普遍存在于海洋表面的一种不可见的天然膜。其膜压力较低 (一般低于 1×10^{-3} 牛顿/米)。根据 R.E. 贝尔采用棱晶/红外光谱法的一系列研究, 这种膜在 3400cm^{-1} 、 1650cm^{-1} 和 1100cm^{-1} 处有特征的红外吸收谱带, 说明膜的组成与多种羟基化的成分 (如糖类残留物) 有关。还常能测出 3300cm^{-1} 、 1530cm^{-1} 和 1440cm^{-1} 处的吸收带, 说明有蛋白质和羧基存在。因此这种膜的主要成分并不是简单的表面活性物质 (例如直接来自浮游生物的脂肪酸及其酯类), 而主要是由高度羟化、羧化和氮化的聚合物所组成, 这类物质属于海水溶解有机物质中尚未鉴定的组分, 即海水腐植质或黄色物质。能被疏水性树脂 Amberlite XAD-2 自海水中吸附的那部分腐植质即是这种复杂的表面活性物质。

性信息素 (sex pheromone)

信息素的一种。指动物个体释放的诱引同种异性个体产生交配行为的活性化学物质。陆地动物特别是昆虫的性信息素已作了比较多的研究。海洋鱼类、棘皮动物、甲壳动物和软体动物都有实验证实此类信息素的存在, 但只有个别例子确定了分子的结构, 例如龙虾 (*pachygrapsus crassipes*) 雌性个体分泌的甲壳蜕皮激素 (crustecdysone) 既作为蜕皮变态的激素, 也是一种性信息素, 在浓度为 10^{-13}M 时即可诱引雄性个体产生典型的性行为。

变动系数 (coefficient of variation) 单次测量结果的相对标准偏差。即

$$\text{变动系数} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中 s 为单次测量的标准偏差 (见标准

偏差), \bar{x} 为测量结果的算术平均值。

变形氢键模型 (distorted hydrogen bond model) 1950年波普尔提出的一种液态水结构的模型, 认为全部水分子都以氢键结合着。最近的分子构成正四面体, 分子间距离是一定的。这些氢键都容易变形, 虽然这些键可以被弯曲或扭转, 但没有拆开。此模型还认为, 液体水中不存在任何结构上的不均匀性, 故属于连续体模型(见水的结构)范畴。这一点已为实验所证实: 液态水没有光散射现象。实验还指出, 液态水中的氢键具有一个宽的、光滑的、单峰的强度分布, 这个峰的位置随温度变化而缓慢漂移。许多研究者认为这支持了上述模型。

放射化学分析 (radiochemical analysis) 利用载体沉淀、离子交换和萃取等方法浓集或分离放射性核素(或元素), 并利用放射性辐射进行测量, 以测定放射性核素(或元素)的纯度和成份, 这种方法叫做放射化学分析。由于利用它的放射性这个特性, 故这种方法的灵敏度很高。它在海洋放射化学和海洋放射生态学的研究中也是常用的。

由于海水中天然和人工放射性核素(或元素)的浓度很低, 而且是多种核素同时共存的, 因此, 在测量某种放射性核素的放射性活度(强度)之前, 需经予富集和纯化操作, 以除去其他核素的干扰。如1973年日本三宅泰雄对海水中的放射性核素进行了测定。测定步骤是: 先将海水试样加碱调pH为9.9, 再用活性炭吸附其中 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{65}Zn 及 ^{60}Co 等核素, 然后用Ge(Li)半导体探测器与千道分析器, 进行 γ 能谱的测定, 根据所测 γ 能谱和射

线和放射性活度, 以确定上述多种放射性核素及其含量。

放射性 (radioactivity) 不稳定的原子核自发放出 α 、 β 、 γ 射线的现象。1896年法国科学家A. 贝克勒尔首先发现了放射性。具有放射性的物质称为放射性物质。如果放射性物质是天然的, 则称为天然放射性物质, 具有的放射性为天然放射性, 由人工核反应产生的放射性为人工放射性, 其物质即为人工放射性物质。

海洋中同样存在着天然放射性和人工放射性(见“海洋天然放射性核素”和“海洋人工放射性核素”)。

放射性比活度 (specific radioactivity) 对于有载体的放射性产品, 其中放射性核素的量与其载体和杂质的量之间的关系常用放射性比活度 S 来表示, 过去也称放射性比度或比放射性。放射性比活度是指放射性物质的放射性活度与其质量之比, 即单位质量(通常用重量表示)产品中所含某种核素的放射性活度:

$$S = \frac{A}{m_A + m} \approx \frac{A}{m}$$

式中, A ——产品中某种核素的放射性活度, 单位为贝可(或居里);

m_A ——产品中某种放射性核素的质量, 以克、毫克或毫摩表示;

m ——产品中稳定核素的质量, 以克、毫克或毫摩表示。

放射性比活度过去用居里/克、居里/毫克或居里/毫摩来表示, 现在它与贝可/克、贝可/毫克或贝可/毫摩表示的国际单位制暂时并用。

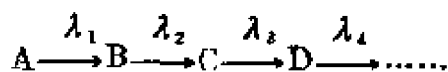
对于液体放射性产品, 常用单位体积中所含某种核素的放射性活度来表示该核素的量; 即放射性浓度, 其单位为贝可/升(或居里/升)或贝可/毫升(或居里/毫升)。

在海洋放射化学和海洋放射生态学研究中用到的放射源,也常以放射性比活度表示其放射性的强弱,另外,当我们在所研究的体系(海水或海洋生物)中测放射性时,往往也采用放射性比活度这个概念。但在使用这个概念时有个前提,即假定海水中某一元素的稳定同位素和放射性同位素溶存的形态是相同的,是完全混合的,如研究对象是海洋生物时,则也要假定对它们的吸收是完全相同的。

放射性示踪原子 (radiotracer atom)

见“示踪原子”词条。

放射性平衡 (radioactivity equilibrium) 在讨论海洋中铀系、钍系和镭系三个天然衰变系列时,必须涉及到这三个衰变系母体与子体的放射平衡的问题,它们不是简单的放射平衡,而是属于多代子体的久期平衡。多代子体的放射性衰变链如下式:



$t=0$ 时的放射性为:

$$N_1^0 \quad N_2^0=0 \quad N_3^0=0 \quad N_4^0=0$$

$t=t$ 时衰变后的放射性为:

$$N_1 \quad N_2 \quad N_3 \quad N_4$$

对于多代子体的衰变链来说:除 N_1 、 N_2 等符合 $N_1=N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$ 和 $N_2=$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$
 公式

所示外,还可有 $N_3 = N_1^0 \frac{\lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1}$

($e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t}$) 公式所示,当母体的半衰期很长(例如几百年以上),而各代子体的半衰期都较短时,即 $\lambda_1 \ll \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \dots \lambda_n$, 则在足够长的时间后, $e^{-\lambda_1 t} \sim 1, e^{-\lambda_2 t} \sim 0, e^{-\lambda_3 t} \sim 0, \dots, e^{-\lambda_n t} \sim 0$ 。所以, $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 =$

$\dots = \lambda_n N_n$, 或用半衰期来代替 λ 时, 则为:

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} = \frac{N_3}{T_3} = \dots = \frac{N_n}{T_n}$$

当放射性衰变链满足上述关系式时,即得到多代子体的放射性久期平衡。

具体说来,达到久期平衡的放射性衰变链必须满足下列条件:

1. 母体半衰期很长(几百年以上),海洋中三个天然放射系都满足这一条件,衰变系中镭和它的子体也满足这一条件;

2. 达到平衡前经过的时间必须比子体中最长的半衰期大几倍。例如,铀-镭系达到久期平衡必须经过几百万年,因 ^{238}U 的半衰期为 2.5×10^6 年,又如钍系达到久期平衡只要经过几十年即可,因为 ^{232}Th 的子体中寿命最长的新钍-1 的半衰期只有 6.7 年;

3. 达到久期平衡的放射性物质必须不被扰动或作化学处理。否则,子体物质可能逸散(如射气)或被分离出来,又如在海水的 pH 条件下,钍易生成 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀,而使铀系、钍系和镭系的久期平衡受到破坏。

$$\text{由公式 } \frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} = \frac{N_3}{T_3} = \dots$$

$= \frac{N_n}{T_n}$ 可计算长寿命元素或核素的半衰期,

如果母体和子体的半衰期均已知,则可由上式算出与一定量母体达成久期平衡时的子体量, W_1, M_1, N_1, T_1 依次表示母体的量,原子量,原子数和半衰期, W_2, M_2, N_2, T_2 表示子体的相应之量, 则

$$\frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

或
$$W_2 = W_1 \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

海水中三个天然放射衰变系平衡时的子体之量就是根据上式计算出来的。

如果母体的半衰期并不很长,但仍比子体长时,即 $\lambda_1 < \lambda_2$ 和 $T_1 > T_2$ 。由此求得的子体和母体衰变率之比或原子数之比等于常数,即

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{常数}$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{常数}$$

这种情况叫做瞬变平衡。海水中大多数人工放射性核素属于这种平衡。

放射性同位素 (radioisotope)

见“同位素”词条。

放射性纯度 (radioactivity purity)

指在放射性指示剂中所需的某种放射性核素占总放射性的百分比。放射性纯度的标准是从是否存在放射性杂质来考虑的,而不是从化学成份这一角度来衡量的,因此,若有少量非放射性杂质引入,并不影响放射性纯度。例如,在 ^{144}Ce 放射性核素中带有少量的 ^{143}Ce

放射性核素,则此体系就不是放射性纯。相反,在 ^{144}Ce 中带进少量的稳定Ce或其他稳定元素,则此体系仍然是放射性纯的。在放射化学研究中,经常严格要求的是放射性纯度。

在海洋学中应用放射性示踪原子进行研究时,同样要考虑放射性纯度问题。

放射性单位 (radioactive unit) 系指放射性活度或强度单位。见“放射性活度”。

放射性物质 (radioactive substances)

见放射性

放射性活度 (radioactive activity) 通常用单位时间内发生衰变的次数表示放射性核衰变的频繁程度,这种核衰变的频繁程度就叫做“放射性活度”或“活度”。

放射性活度只说明了单位时间内所发生的核衰变的次数,它既不表示放射性物质放出的能量,也不表示射线的数量。因为一次核衰变并不一定只放出一个射线粒子,例如 ^{32}P 每一次核衰变放射一个 β 粒子,而 ^{60}Co 的一次核衰变则放射一个 β 粒子和两个 γ 光子等。由此可

放射性活度单位换算表

A \ B \ X					
	居里	卢瑟福	贝可勒尔	核衰变/分	核衰变/秒
居里Ci	1	3.7×10^4	3.7×10^{10}	2.22×10^{12}	3.7×10^{10}
卢瑟福rd	2.7027×10^{-5}	1	10^5	6×10^7	10^6
贝可勒尔Bq	2.7027×10^{-11}	10^{-6}	1	60	1
核衰变/分 (dpm, m ⁻¹)	4.5045×10^{-13}	1.667×10^{-8}	1.667×10^{-2}	1	1.667×10^{-2}
核衰变/秒 (dps, s ⁻¹)	2.7027×10^{-11}	10^{-6}	1	60	1

见,活度并不能表示放射性强弱。

“放射性活度”这一术语近几年使用增多,在此之前,大多用“放射性强度”这一术语。目前,我国有关放射化学及放射性的书刊中“活度”或“强度”暂时并用。

放射性废物 (radioactive waste) 随着原子能在工业、交通、军事及科学技术(包括海洋科学)等方面的应用急速发展,防止海洋的放射性污染,保护海洋资源,是一个值得重视的问题。而放射性污染源从1963年后主要是沿海原子能工业、核动力船只和放射性核素(或元素)应用等方面排入海洋的放射性废物。

放射性废物有气体、固体,也有液体。就液体废物来说,放射性废物指的是未稀释的流出液,其放射性超过公共饮水所规定的最大容许浓度的废物。至于象碎屑、残渣(包括沉淀物)及垃圾等固体放射性废物,指的是其中任何一部份所含的放射性超过公共饮水所规定的同体积水的最大容许浓度,就属于放射性废物。

放射性废物按其放射性比活度,习惯上区分为低水平、中等水平和高水平的放射性废物。通常 10^{-3} 微居里/毫升以下的放射性废液为低放废液; 10^{-1} — 10^{-2} 或 10^{-1} — 10^{-2} 微居里/毫升的废液为中放废液;大于 10^{-1} 或 10^{-2} 微居里/毫升的为高放废液。但是,这样的划分各国规定并不完全一样,而且没有考虑到不同放射性核素(或元素)对人体造成危害程度的差异。因此,有人建议划分放射性废物的标准是:(1)低水平的放射性废物,是指那些能够在安全范围内,将放射性废物排入环境的放射性废物。(2)中等水平的放射性废物,是指经过稀释或去污后,能够排入环境的放射性废物。(3)高水平的放射性废

物,是指那些放射性太强,以致不能安全释放入环境,而只能在严格管理条件下加以贮存处理的放射性废物。

对低水平的放射性废物,一般要求去污系数小于 10^3 ,中等水平的放射性废物要求去污系数为 10^3 — 10^5 。去污系数指的是废物的最初的放射性比活度与经处理后的放射性比活度之比。

目前不少沿海国家如美国、英国、日本、法国、加拿大、意大利及印度等,都是将原子能工厂所产生的低水平放射性废液直接排入近海的。英国温茨凯原子能工厂每年排入爱尔兰海的放射性废物即达 10^5 居里。据巴特拉科夫(1974)调查,1965年英国温茨凯原子能工厂排放的 ^{90}Sr ,经北海海峡流入北大西洋,在爱尔兰北部苏格兰西部的海域, ^{90}Sr 污染的面积超过 10^5 平方公里。由此可见,严格控制放射性废物向海洋排放的必要性。

放射性降落物 (radioactive fallout) 在1963年前,海洋放射性污染的主要来源之一就是大气层核试验后降落在海洋的各种放射性物质,这就是通常所谓的放射性降落物。确切地说,就是在大气层核试验情况下,核爆炸产生的放射性物质,包括裂变产物、没有起反应的核材料以及弹体材料与中子反应生成的诱生(也叫感生)放射性物质在高温下以气态形式存在于爆炸火球中,并随火球上升。当火球不断辐射能量而使温度下降时,这些气态物质凝结为细小颗粒,跟着蘑菇状烟云扩散,然后逐渐沉降到地面和海洋。这种沉降下来的带放射性的颗粒,通常叫做放射性降落物(也有叫落下灰及降落灰等)。

放射性降落物进入海洋,主要是通过降落物直接降落于海洋,以及陆地降落物通过河流转运入海的途径。

放射性降落物沉降至地面或海洋,

通常有三种情况：第一，直接降落或区域性降落。第二，对流层降落或带状降落。第三，同温层降落或全球性降落。

放射性降落物对海洋的放射性污染虽然主要是在1963年前，但1963年以后，美、苏仍大量进行地下核试验，由地下核试验“冒顶”和其他泄漏事故。特别是“冒顶”事故，严重污染了大气，部分放射性物质仍然会降落在海洋中，而使海洋受到污染。

放射性衰变系列 (radioactive decay series) 系指放射性核素衰变时，可以生成许多代子体，成为一个系列。其每个子体成员也象链条一样，一环扣一环，连在一起，成为一个衰变链，所以又叫做放射性衰变链。衰变系列或衰变链有长有短，但是子体至少要在两个以上。海洋中的铀系、钍系及镭系等都是较长的衰变系列或衰变链。

放射性衰变定律 (radioactive decay law) 假定取一定量某种放射性核素，并测量它在每一单位时间内所放射出来的粒子数 n_t ，则可以发现 n_t 的数值随时间的增长而逐渐减少。这说明了一个事实：放射性核素每一个核的衰变并不是同时发生的，而是有先有后的。放射性核素的放射性随时间的指数函数而衰减

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

这就是放射性衰变定律。式中 N_0 为原始放射性， N 为经 t 时间后的放射性， λ 为衰变常数。

放射性胶体 (radiocolloid) 由放射性物质作分散相所形成的胶体，即为放射性胶体。它同样具有一般胶体的特性。放射性胶体的形成大体上有下面两种情况：(1)当微量放射性核素在溶液中生成了难溶化合物时，由于其浓度太低，生成的晶核不可能继续长大，因此，不能以沉淀形式析出，但却能以细

小的胶粒状态分散在溶液中，形成放射性胶体。这种放射性胶体称为真胶体。

(2)溶液中的微量放射性核素(离子或分子)被吸附在杂质的胶粒上，也能形成放射性胶体。这种放射性胶体称为假胶体。

真假胶体有各自的存在条件。改变条件，它们之间可以互相转化。

放射性胶体的形成与下列因素有关：①放射性核素在溶液中水解或形成难溶化合物的趋势越大，则越有利于放射性胶体的形成。相反，如在溶液中有能与放射性核素形成可溶性络合物的物质时，则可防止胶体的生成。②在溶液中其他悬浮粒子的存在将有助于放射性胶体的形成。悬浮粒子越多，越有利于胶体的生成。③体系中电解质的影响是非常复杂的，它可以使放射性胶体发生凝聚，胶溶和改变电荷等。一般情况下，在低酸度体系中胶体易于生成，而在高酸度或有强电解质存在的体系中放射性胶体不易生成。④其他影响因素。

除上述影响因素外，溶剂的性质、溶液存放的时间及温度等也会影响放射性胶体的形成。

了解放射性胶体的形成对研究海洋中放射性核素(或元素)的存在形态有重要的意义。根据一些学者的研究认为，天然放射性元素钍在pH大于5的海水中，全部以胶状氢氧化物存在。据推测，钍、铀和镭的放射性核素在海水中很可能处于胶体形态。这些核素能有效地被悬浮物吸附。有的学者用超速离心法和超滤法研究了海水中 ^{137}Cs 是以胶体形态存在。通过一些实验证明，在具有陆源悬浮物和生物悬浮物的天然海水中，由于悬浮物的吸附作用，放射性核素钍和钍主要是形成假胶体。

沿岸海水中的悬浮物一般要比大洋水中多，它较易吸附各种放射性核素。

(或元素),从而最有可能形成假胶体。

放射性强度 (radioactive intensity)

见放射性活度。

试剂 (reagent) 亦称“试药”。一般指为实现某一化学反应而使用的纯粹物质。根据纯度分为: 优级纯试剂(一级试剂); 分析纯试剂(二级试剂); 化学纯试剂(三级试剂)和实验试剂。此外尚有基准试剂、光谱纯试剂、色谱纯试剂及其他特殊用试剂等。

单池示差反向极谱 (single cell differential inverse polarography) 在同一电解池中, 用双电极示差的反向极谱。它能有效地相互抵消电容电流, 因而灵敏度高且方法简单。实验时, 用物理涂汞电极或防吸附物理涂汞电极作工作电极。将其中一支汞薄膜电极进行预电解, 另一支不预电解。这样溶液中可还原的离子立即还原到前一支电极上。作示差反向极谱测定时, 两电极的电容电流相互抵消, 而还原到前一电极上的离子氧化峰没抵消, 从而可进行测定。

单池示差反向极谱配以防吸附物理涂汞电极, 可以进行超痕量分析。对于测定含有大量表面活性剂及悬浮体, 而被测离子又以痕迹量存在的样品, 如新鲜海水等, 本分析方法表现出明显的优越性。

单相系 (monophase system) 亦称均相系。只含有一个相的物系。若含有一个以上时, 则称为多相系, 也叫不均相系或非均相系。

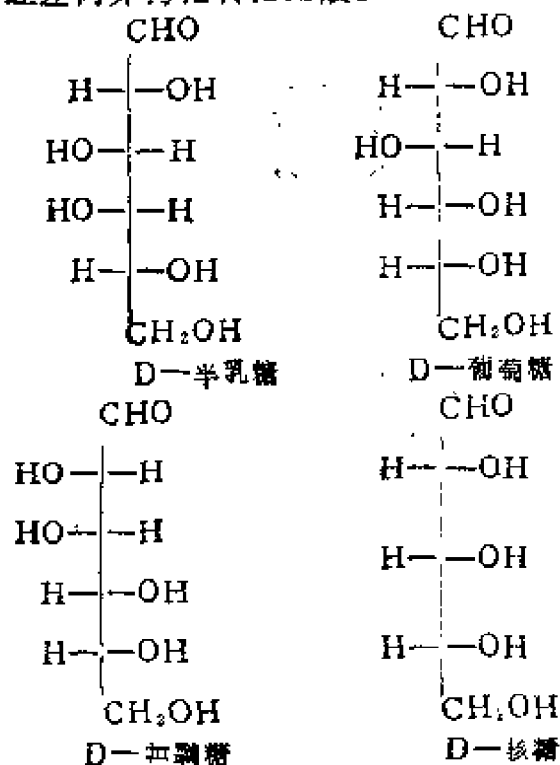
单独离子的活度系数 (single-ion activity coefficient)

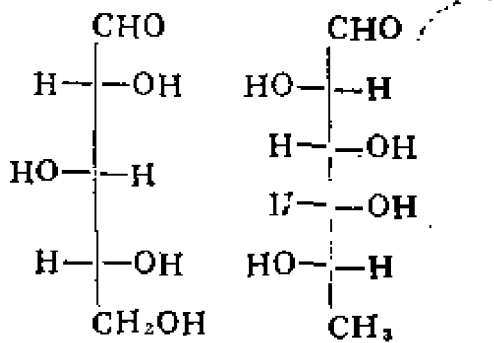
见平均活度系数

单糖 (monosaccharide) 最简

单的糖类。多羟基的醛或多羟基的酮。含醛基($-\text{CHO}$)者叫醛糖(如葡萄糖), 含酮基($>-\text{C}=\text{O}$)者叫酮糖(如果糖)。根据分子中碳原子的数目可分为丁糖、戊糖、己糖、庚糖等。自然界中的糖主要是己糖和戊糖。一般为无色晶体。易溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。多数有甜味; 有还原性和变旋现象。已知单糖约有70余种, 天然单糖约有20余种, 其余是人工合成的。含8—10个碳原子的单糖均已被合成。天然存在者多数为D-系糖。

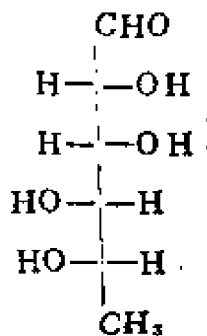
单糖是构成海洋生物、海水和海洋沉积物中糖类物质的基本组分。海洋浮游生物中的主要单糖有(按通常的丰度顺序列出): 半乳糖、葡萄糖、甘露糖、核糖、木糖、岩藻糖、鼠李糖、阿拉伯糖。在生物体内多数以多糖或结合糖的形式存在。这些单糖也普遍存在于海水和沉积物中。果糖在海洋中缺乏大量的生物来源, 但在海水中能由葡萄糖经差向异构化转化而成。



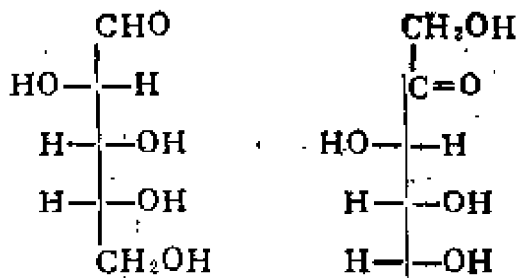


D-木糖

L-岩藻糖



L-鼠李糖



D-阿拉伯糖

D-果糖

海水中个别单糖的浓度范围为 0—20 微克/升, 一般以 10 微克/升代表总游离单糖的浓度。海水中总游离单糖的含量可用 MBTH 法测定。葡萄糖的浓度可用酶促法或生物鉴定法直接测定。同时测定海水试样中的所有个别单糖时一般采用色谱法分离。由于单糖为非挥发性化合物, 采用气相色谱法时须经衍生化处理, 同一单糖以不同异头物形式出现, 给出复杂的色谱峰。液相色谱法应用较多, 如在阴离子交换树脂上的乙醇/水分配色谱法, 在硼酸盐型阴离子交

换树脂上形成硼酸络合物的离子交换色谱法等。

表观平衡常数 (apparent equilibrium constant)

见平衡常数

表观电离度 (apparent degree of electrolytic dissociation)

见电离度

表观当量压缩率 (apparent equivalent compressibility) 电解质的表观当量压缩率由下式定义

$$-\phi_K = (\partial \phi_K / \partial P)_T$$

式中 ϕ_K 为电解质的表观当量体积 (见表观当量体积), P 为压力, T 为温度。

单独一种离子的 ϕ_K 值是无法测得的, 因为溶液总是电中性的, 正负离子必定同时存在。为了得到单独一种离子的 ϕ_K 值常常要作出某种假定, 例如假定 $\phi_K(F^-) = \phi_K(K^+)$, 这样就可以得出各种离子的 ϕ_K 值。

电解质的表观压缩率与离子强度 I (见离子强度) 的关系为

$$\phi_{K(i)} = \phi_{K(i)}^0 + S_{K(i)} I^{\frac{1}{2}}$$

式中 $\phi_{K(i)}^0$ 为无限稀释的表观当量压缩率, $S_{K(i)}$ 为实验斜率, 它与电解质的类型有关。

对象海水这样的多组分电解质溶液来说, 假定加和关系可由杨氏规则 (见杨氏规则) 给出, 则平均表观当量压缩率由下式表示

$$\phi_K = \sum E_i \phi_{K(i)}$$

式中 $\phi_{K(i)}$ 是第 i 种组分在与电解质溶液总浓度相应的离子强度下的表观当量压缩率, E_i 为第 i 种组分的当量分数。并且下式成立:

$$\phi_K = \phi_K^0 + S_K I^{\frac{1}{2}}$$

式中 $\phi_K^0 = \sum E_i \phi_K^0(i)$,

$$S_K = \sum E_i (S_{K(i)})$$

表观耗氧量 (Apparent oxygen utilization) 这一概念是A.C.雷德菲尔德1942年在研究大西洋溶解氧的消耗状况时引入的。海洋中某一点的表观耗氧量就是现场水温和盐度下溶解氧的饱和含量(溶解度)与现场溶解氧的实际含量之差。通常用AOU表示,单位是微摩尔/千克或毫升/升。这里假设:①海洋中所有海水都曾经到达过海表面并与大气中氧进行交换达到平衡状态;②海水离开海面下沉或运动过程中,水温和盐度是保守的(见保守浓度)或变化很小。但由于海水在海洋表面并不总是与一个标准大气压的大气完全处于平衡状态,并且气体饱和含量与温度的非线性关系(见气体溶解度)都可能引起耗氧量偏离其真实值,所以在耗氧量前加“表观”二字。

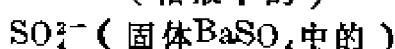
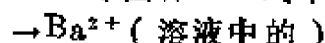
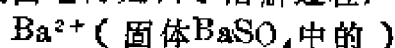
在上述条件下,如果只考虑海洋的混合作用对溶解气体分布的影响,则海洋中现场氧含量就只是温度和盐度的函数,其数值近似等于现场温度和盐度下的饱和含量;如果除混合等水动力学因素影响外,海水中尚发生与氧的迁移有关的生物化学和地球化学过程,海水中溶解氧的含量就偏离上述饱和含量。人们借助于这种偏离,即表观耗氧量,来研究海洋中所发生的生物化学和地球化学过程。

表面电荷 (surface charge)

即固体表面上的电荷,其中大部分固定在表面上。悬浮于海水中的固体由于多种原因而使其表面带上电荷。它可能为固体组成和结构所固有,或者固体与水分子本身及其解离产物 H^+ 和 OH^- 相互作用引起的。也可能不为固体本身所固

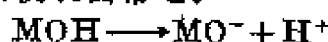
有,而是外来溶质的特性吸附(见特性吸附)引起的。在后一种情况下,叫有效表面电荷。

不水解的盐如 $BaSO_4$ 是离子性的。其表面电荷是由于溶解过程产生的:

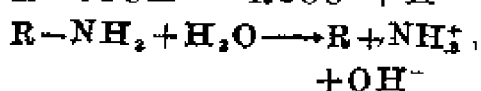


上述二反应进行的程度可能因溶液组成不同而不同,于是留在固体上的一种离子可能超过另一种,这样固体表面就带上了相应的电荷。

氧化物例如 Fe_2O_3 与水作用使其表面出现羟基,就象氢氧化物一样。这种羟基既可以作酸式解离,亦可以作碱式解离,而使表面带电:



高分子或颗粒性蛋白质的表面电荷,是通过氨基酸组成部分的解离,或水解而产生的:



在海洋溶胶中发现的多糖及其衍生物,例如淀粉、纤维和壳质,其表面带电原因不在于 OH 基,而是由于其端基离子化引起的。海水中的许多悬浮物质,不管其固体组成如何都是带负电的,这是由于海水中普遍存在的有机阴离子的特性吸附所致。

表面张力 (surface tension)

一般指作用于液体表面单位长度上使液体收缩的力。其方向与液面相切。单位为牛顿/米或达因/厘米(1达因/厘米 $=10^{-3}$ 牛顿/米)。由于表面张力的作用,液体总是具有缩小表面的倾向,因此液滴常呈球形,如雨滴、肥皂泡等。表面张力的大小,不仅随液体的性质而

异,而且与温度、溶质和与它相接触的另一相物质的种类等因素有关。在普通意义下,一般是指这种液体与被它的蒸气所饱和的空气相接触情况下的数值。表面张力是分子间相互作用的结果,分子间作用力大的极性分子(如水)有较高的表面张力;热运动能减弱分子间的作用力,故表面张力随温度的上升而下降。溶入表面活性物质能使溶液的表面张力显著下降,而非表面活性物质则使表面张力有所增加。对水溶液来说前者如醇、醛、酸(盐)、酯等大多数有机化合物,后者如无机盐等。

海水中的无机盐使其表面张力比纯水略高,例如海水在盐度35和温度10°C时的表面张力为 74.97×10^{-3} 牛顿/米,在相同温度下纯水的值为 74.22×10^{-3} 牛顿/米。海水表面张力(γ)与温度(t)和盐度(S)的关系符合下述经验式:

$$\gamma(\text{牛顿/米}) = (75.64 - 0.144t + 0.0221S) \times 10^{-3}$$

式中 t 为摄氏温标。可看出温度的影响比盐度显著。表面张力还受海水中天然存在的少量溶解有机物质和外来有机污染物的影响,特别是在近海和高生产力区,表面活性有机物质常在海-空界面形成膜层,能测出高于 1×10^{-3} 牛顿/米的膜压力。此值相当于使表面张力降低的倍。

表面活性剂 (surfactant) 又称界面活性剂。能显著改变(通常是降低)液体界面张力或两相间界面张力的物质。分子中同时含有亲水的极性基团和憎水的非极性基团,在液体中倾向于集中在该液-空和另一相的界面上,形成薄的分子膜而降低张力,从而发生润湿、乳化、分散、起泡等作用。种类很多,主要有阴离子型、阳离子型和非离子型三大类。阴离子型表面活性剂在水

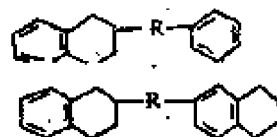
中形成带憎水基的阴离子,如十二烷基硫酸钠、烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠等;阳离子表面活性剂在水中形成带憎水基的阳离子,如季铵盐等;非离子型表面活性剂在水中不形成离子,其亲水部分一般都含有羟基,如聚氧乙烯烷基酚醚等。此外,还有两性表面活性剂。用途甚广,作洗涤剂、润湿剂、乳化剂、分散剂、起泡剂等。阳离子表面活性剂并具有杀菌作用。

海水中天然存在的有机物质中有一些具有表面活性,如脂肪酸、长链醇、类蛋白质和某些水腐植质等。在海水中倾向于在海-空和海水-颗粒物界面上吸附,在海洋表面形成表面膜,这种膜层对海洋表面的物理化学性质、界面性质、海-空界面的物质交换以及海洋气溶胶的形成等有直接影响。

人工合成的表面活性剂可随污水进入近岸水域,是一类海洋污染物。在工业发达国家的近岸带污染尤为严重。这类污染物聚集于海洋表面,不仅影响海-空界面过程,而且恶化近岸海域的含氧状况,危及海洋生态系统。

表面微层 (surface microlayer). 见海洋表面微层

环烷-芳烃 (naphtheno-aromatic hydrocarbon) 分子中同时存在苯环和环烷结构的烃类。为石油中的一类成分。也存在于海洋沉积物中,例如已检出下列结构特征的环烷-芳烃:



式中R代表非环系片段。在海洋生物体内未检出这类化合物;海洋沉积物中的环烷-芳烃是来自石油污染或有机物质的成岩转化。因此它的存在可为样品中烃类的来源提供指示。

环境 (surrounding)

见体系。

环境化学 (environmental chemistry) 研究环境污染物在自然环境中的化学运动规律及其防治技术的科学。环境化学是环境科学的重要分支,其研究内容主要包括:环境污染化学;环境分析化学和环境污染化学防治技术及其基础等三方面。

(一) 环境污染化学是环境化学的重要组成部分。主要研究化学污染物在环境中的化学变化规律,包括迁移转化过程中的化学行为、反应机制、历程和归宿等。

环境中污染物的变化因素十分复杂。科学家们对大气、水体和土壤中一些主要污染物已进行了比较系统的污染化学方面的研究。

(二) 环境污染化学防治技术及其基础研究是有个发展过程的。国外环境污染防治,大多先从利用现有工业技术成果对工业“三废”进行单项治理开始,逐渐发展并探索新的治理技术;继而利用物理、化学和生物等方法相结合的综合治理技术;进而研究闭路循环、无害工艺、无害能源和资源的合理利用;发挥自然界自净能力等研究。近年来,国外对环境污染由单项治理逐渐发展为区域治理,对某个水系或地区进行了综合防治的研究;建立多种模拟实验和数学模式,进行系统分析,探求解决环境污染的系统工程设计、控制和管理的最优化方案。废弃物资源化的研究,可以兼收消除污染、保护环境和同时解决有效利用资源问题的双重效果。这项工作在国外已取得一定成效。

(三) 环境分析化学是环境科学研究和环境保护必备的耳目和重要手段。为了了解环境污染状况,消除和控制污染,以及研究污染物的转化规律和污染

机制,首先要对污染物进行分析鉴定,表征特性的研究。在某种意义上讲,环境化学研究工作的发展有赖于环境分析化学的发展。污染物进入环境中往往处于多组分的复杂体系,它含量低,干扰因素众多,因此对分析方法要求灵敏度和准确性高、其重现性和选择性要求也较高。环境中的污染物对人体健康和生物的影响,主要是低浓度污染物长期接触的结果,因此研究新的污染物组分、元素分析的新方法和新技术,至今仍然是环境分析化学的一项重要任务。

环境分析 (environmental analysis) 以基本化学物质为单位。以对物质进行定性、定量分析为基础,从而对影响环境质量的原因进行研究的一门科学。

随着世界各国经济的增长,自然界储存的资源,如煤、石油等各种矿藏被广泛地开发和利用。由于人口密集的大城市和工矿区的建立,使大量化学物质进入环境,超过了大自然的自净能力,在环境中不断积累,产生了危及人类生存的公害。为了寻求环境质量变化的原因,必须先从污染物的性质、来源、含量及其分布状态的分析开始。于是环境分析化学就成为环境科学的先驱,在环境分析中发挥了积极作用。

环境分析的主要对象是工业排放物,包括大气、水体、土壤和生物中的各种污染物。其分析方式,即可以在现场直接测定,也可以采集样品在实验室进行分析。

与环境监测(见“环境监测”)比较起来,可以认为环境分析是化学分析与环境的结合,而环境监测是物理测定与环境的结合。环境分析是环境监测的发展基础,而环境监测较环境分析包括的范围更广,意义更深。

环境质 量委员会 (Council on

Environmental Quality, 简称CEQ) 美国联邦政府一级的环境保护机构。美国国家环境政策法规定, 在总统执行办公室设立环境质量委员会。它实际上是总统的咨询机构, 因此日文译为环境咨询委员会。成立于1969年。委员会由三人组成, 其中一人为主席。

该委员会的职责如下: (1) 协助总统准备每年向国会提出的环境质量报告。报告内容包括大气、水体(海洋、港湾和淡水等)和陆地(森林、旱地、湿地、山脉、城市、城郊和农村等)的环境状况; 这些环境的质量、管理和利用的目前和未来的发展趋势及其对社会、经济和其他需要的影响; 随着人口的增长, 现有自然资源能否满足人类和经济的需要; 审查联邦政府、州和地方政府以及非政府单位或个人的各种规划和活动, 特别是对环境质量以及自然资源的保护、开发和利用的影响; 补救现行规划和行动中缺陷的规划。(2) 对环境质量状况及其发展趋势进行分析研究, 并向总统报告。(3) 根据国家环境政策法制定的政策, 审查联邦政府的各项规划和行动, 并向总统提出建议。(4) 制定并向总统提出环境保护政策。(5) 对生态系统和环境质量进行调查、研究和分析。

环境科学 (Environmental Science) 研究环境的质量及其保护和改善的科学。本世纪六十年代诞生, 七十年代获得了蓬勃的发展。

环境科学的研究领域十分广, 不仅包括各种自然因素, 也包括一定的社会因素, 是一门综合性很强的学科。它以生态学为基础理论, 充分利用化学、生物学、物理学、数学、地学(包括地质学、地理学、海洋学、气象学、土壤学等)、医学、工程学、人口学、法律学、能源科学等各个领域的科学知识和

技术, 研究人类活动对空气、水、土地、生物环境的种种影响。

环境科学的内容, 目前大致包括以下几个方面: 1. 环境状况的调查和环境质量的评价; 2. 污染物质在自然环境中的转移、循环和积累; 3. 环境污染物的处理; 4. 环境区域规划的研究; 5. 自然资源的保护和合理利用; 6. 环境监测和分析技术的研究。

七十年代以来, 国内外关于环境科学的刊物骤然增多, 一些综合性刊物或专业性刊物, 都增加了环境科学的论著。有关环境科学的学术活动也很频繁, 如国际水污染研究会议、国际大气污染会议都已召开了多次。环境科学正与能源科学、空间科学和生命科学并称为当代的四大主要科学。

环境容量 (environmental capacity) 指环境对污染物的最大允许量, 也就是环境在生态和人体健康阈值以下所能容纳的污染物的总量。

决定环境容量的因素有三条: (1) 所论及的污染物的环境本底值; (2) 环境对污染物的自然净化能力; (3) 该污染物的某种环境标准。

这里的环境标准, 由于人们研究的着眼点的不同, 可以是环境质量标准或人体健康的标准, 也可以是生态标准, 因而在不同文献中会有不同的结论。

环境容量与环境对污染物的自然净化能力的关系密切。提出环境容量这一概念, 一方面可以充分发挥环境对污染物的自然净化能力, 有人认为, 环境吸收污染物的容量或能力是一种非常宝贵的稀有资源, 另一方面, 环境容量的提出又可以限制来自各种排放源的污染负荷总量, 从而起到保护环境的作用。

以海洋环境而言, 为了保护某一海域, 使其不受污染, 必须将其污染负荷量限制在该海域本身固有的自然净化能

力范围之内。这对封闭性、半封闭性海域的环境保护确有重要的意义。

环境监测 (environmental monitoring) 测定代表环境质量 (见“环境质量”) 的各种标志数据的过程。

它是在环境分析 (见“环境分析”) 的基础上发展起来的。为了寻求环境质量变化的原因, 必须先从污染物的性质、来源、含量及其分布状态的分析开始, 但是, 判断环境质量的好坏, 仅对单个污染物短时间的样品分析是不够的, 必须有代表环境质量的各种标志的数据, 即各种污染物在一定范围的长时间的污染数据, 才能对环境质量作出确切地评价。

以海洋环境监测为例, 包括气候要素 (如温度、压力、露点、降雨量、太阳辐射、风速、风向), 表面及次表面物理要素 (如水温、透明度、浊度、流速、流速、流向、波高、深度), 化学生物参数 (如溶解氧、pH、电导率、盐度、凯耶达测氮、磷、氯化铵、硝酸盐、亚硝酸盐、无机磷、化学耗氧量、油、总含碳量、有机碳、生物耗氧量、氧化还原电位、辐射) 等与污染有关的数据。

上述任务对以化学分析为手段的环境分析是难以完成的, 而物理测定则为此提供了方便条件。

物理测定是指测定那些与物理单位 (如长度、重量、时间、温度等) 或物理量 (如热、光、电、磁等) 有关的现象或状态。将物理测定原理和测量工艺相结合, 使测量连续化、自动化, 这就是环境污染物理测定的基础。

从某种意义上讲, 物理测定与环境结合, 并有目的地对环境质量某些代表值进行长时间地 (连续地或间断地) 测定过程, 称为环境监测。这里当然要指

明, 随着环境监测技术的发展, 化学分析和物理测定之间相互渗透, 兼而用之, 并没有截然的分界限。

生物监测 (见“生物监测”) 也是环境监测的一个组成部分。

环境科学研究的中心问题, 是人与环境之间在进行物质和能量交换活动中所产生的影响。而这些研究都是在定性、定量化的基础上进行的, 因此环境监测是环境科学研究的重要手段之一。

环境监测获得的数据用以制订或修改各类环境质量标准, 纳入国家或地区的环保法规; 依法监测, 可作为执行环保法规的技术仲裁。由此可见, 环境监测对环境科学研究和环境保护都是十分重要的。

环境遥感 (environmental remote) 环境遥感是从高空或宇宙空间对地球进行资源探测和环境监测的一门新兴的综合性探测科学。

环境遥感技术作为人类认识自然、探索自然规律的一种新的现代手段, 在国际上已被广泛地应用于农业、林业、地质、地理、海洋、水文、气象、环境保护、地球资源勘探以及军事侦察等各个领域, 并为各有关学科的基础理论研究提供了新的研究手段。

七十年代蓬勃发展的卫星遥感技术, 使海洋调查方法摆脱了长期所处的落后状态, 实现了大面积、长期、连续和同步观测, 为海洋热力学过程、生物化学过程, 海气相互作用过程以及海洋环境污染的研究开辟了崭新的前景。

应用遥感技术进行水污染监测, 是以各种不同污染源的光谱特性为依据的。水污染的种类大体有这样几种:

(1) 由石油、固体废物等引起的水面污染; (2) 由悬浮泥砂、微生物等悬浮物质在水中引起的污染; (3) 由化学废物、放射性废物等溶解性物质引起的水

污染；(4)由于热排水或冷排水引起的温度差异的污染。采用彩色摄影、彩色红外摄影、多光谱摄影、多波段扫描仪、相关辐射计、激光器、微光探测仪、红外辐射计、微波辐射计、雷达、闪烁计数器和偏振计等不同的传感器，用于不同污染源的水污染调查，前景是十分广阔的。

现场密度 (density in situ)

见密度

苦卤 (bittern) 海水 (或盐湖

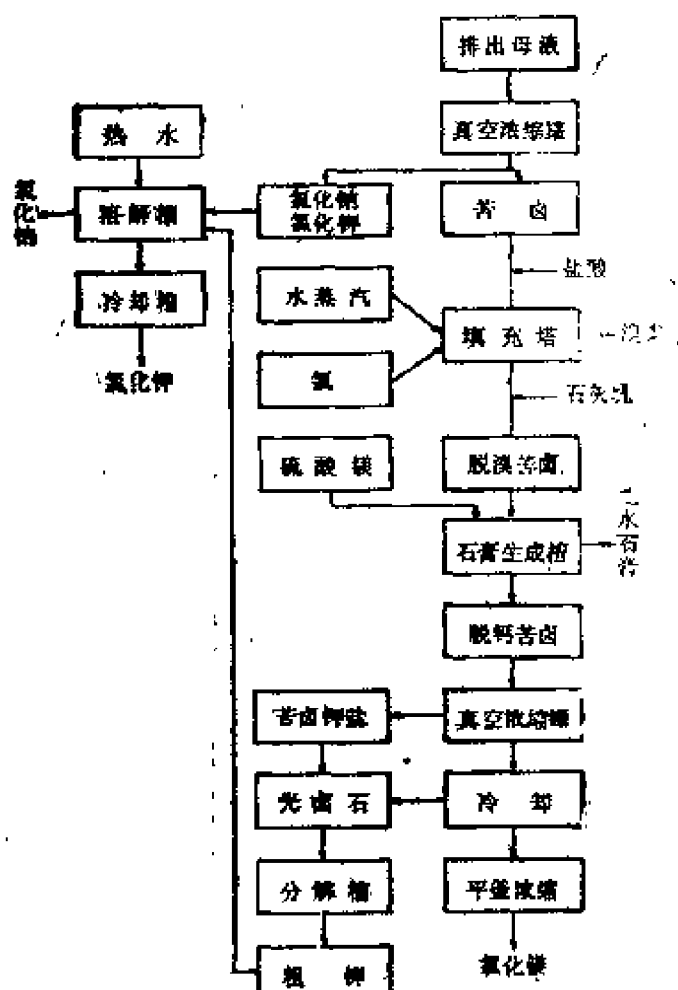
水) 经蒸浓析出食盐后所得的母液叫苦卤。主要含有硫酸镁、氯化镁、溴化钠和氯化钾。其味道苦涩因而得名。可用作提取钾盐、镁盐及溴等原料。亦可用作豆腐的凝结剂。

苦卤综合利用 (multipurpose use of bittern) 卤水浓缩制盐后的母液中，含大量的盐类。很早以前国内外的制盐场都从中提取各种有用产品。把苦卤中的多种盐类按一定的合理顺序提取出来就是苦卤综合利用。在日本一般采用的一次产品提取工艺过程 (见图)。日本自1972年以后完全改成离子交换膜法制卤，使苦卤的组成发生了变化。由于其苦卤中硫酸根离子减少，因而其提取工艺过程具有某些特点。

在苦卤综合利用中，一般是首先提取溴。如图所示，把制盐后排出的母液在真空浓缩罐中浓缩，取出氯化钠和氯化钾的混合盐。然后将苦卤送入填充塔中，通以氯气，把 Br^- 氧化成 Br_2 ，再通入水蒸汽将 Br_2 吹出 (详见苦卤提溴)。加入石灰乳，以中和脱溴苦卤，然后将其送入石膏生成槽中，并加入硫酸镁，生成二水石膏。这一步可以提高最后工艺中氯化镁的纯度。所用的硫酸镁是制取硫酸镁时排出的母液 (见硫酸镁) 或

者是由氯化镁和硫酸制取盐酸后的残渣。将制取二水石膏后的脱钙苦卤浓缩，析出苦卤钾盐，母液经冷却析出光卤石，再加热浓缩就得到氯化镁。光卤石加水分解就得到粗氯化钾，再与氯化钠和氯化钾混合一同用热水处理，就可以将氯化钠和氯化钾分开。

在苦卤综合利用中，进一步的工作是提高回收率，试制新产品，以及开发经济价值高的二次产品等。

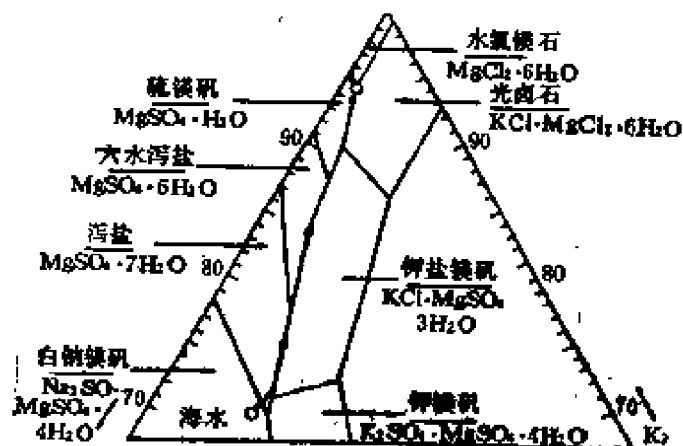


苦卤提溴 (bromine from bitterns)

见水蒸气蒸出法

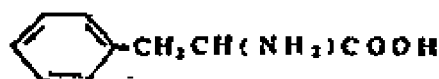
苦卤蒸发路线图 (bittern evaporation path diagram) 亦称 Mg^{2+} -

$\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 体系的耶内克图, 表明海水蒸发较后阶段各种盐结晶析出顺序的相图。此图对苦卤加工利用特别是钾的提取甚为重要。例如从图中可以看出, 25°C 下首先由苦卤中析出的含钾物质为钾盐镁矾, 随后是光卤石。



由此相图可以掌握各种有关海盐的析出条件。因此它在海盐生产方面具有指导意义。

苯丙氨酸 (phenylalanine)



即 α -氨基- β -苯丙酸。一种芳香族氨基酸。L-苯丙氨酸为棱柱形晶体。熔点 283°C (分解)。能溶于热水, 难溶于冷水和乙醇。在浓碱中发生消旋化。存在于多种蛋白质中 (含量约为 2—5%)。在海洋浮游生物的氨基酸中含量较低; 也存在于海水的溶解有机物、颗粒物和海洋沉积物中。

苯酚-次氯酸盐法 (phenolhypochlorite method)

见吡啶酚蓝法

苯酚-硫酸法 (phenol-sulphuric acid method) 测定海水中总溶解糖含量的一种光度法。在浓硫酸的作用下,

水样中的碳水化合物与显色试剂苯酚反应形成有色缩合产物。浓硫酸能使糖类发生水解 (结合糖) 和脱水反应, 一般认为形成糠醛 (戊糖) 和羟甲基糠醛 (己糖) 类化合物。但对真实的显色机制和产物的色基结构等细节, 目前还不能从理论上来阐明。因此方法是经验性的。一般的分析程序为: 将苯酚试剂加入海水试样中混合, 快速加入浓硫酸, 在确定时间内显色后于 490 毫微米波长下测定吸光度。加入浓硫酸时有明显的释热效应, 反应液温度骤然上升, 并与硫酸的加入速度和与环境的热交换条件有关, 受环境温度、摇动状况和容器等因素的影响。一种改良的分析程序是: 使海水试样与苯酚试剂的混合液冷冻, 在此条件下滴加浓硫酸令显色反应暂时“冻结”然后在适宜温度下 (100°C) 恒温显色。此法操作简单, 应用较多。但不能区分单糖和结合糖, 只能得到总糖含量的平均值。

英国 pH 标度 (british pH scale)

英国采用 pH 的实验定义 (见 pH 的实验定义) 选 0.05C 邻苯二甲酸氢钾作唯一的原始标准。其 $0 - 55^\circ\text{C}$ 的 pH 值由下式确定:

$$\text{pH} = 4.900 + \frac{1}{2} \left(\frac{t - 15}{100} \right)^2$$

$55 - 95^\circ\text{C}$ 的 pH 公式是

$$\text{pH} = 4.900 + \frac{1}{2} \left(\frac{t - 15}{100} \right)^2$$

$$- \frac{t - 55}{500}$$

英国原始标准的 pH 值, 虽然是根据 NBS 的数据规定的, 但也不完全相同 (见 NBS pH 标度), 在四个温度下两者的差值超过 0.005 pH 单位, 即 0°C (0.008)、 5°C (0.006)、 90°C (0.006)、

95°C(0.013)。

英国还推荐了七个补充标准,其pH值如表所示。

英国标准强调,按它的方法测得的pH没有简单精确的意义,标准的定义是实用的。

英国标准玻璃电极的原始标准溶液及补充标准溶液

参考溶液	pH值		
	12°C	25°C	38°C
原始标准			
0.05C 邻苯二酸氢钾	4.000	4.005	4.028
补充标准			
0.1C $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1.48	1.50
0.01C $\text{HCl} + 0.09\text{CKCl}$	—	2.07	2.08
0.1C $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.1\text{C } \text{CH}_3\text{COONa}$	4.65	4.64	4.65
0.01C $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01\text{C } \text{CH}_3\text{COONa}$	4.71	4.70	4.72
0.025C $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0.025\text{CNa}_2\text{HPO}_4$	—	6.85	6.84
0.05C $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	9.18	9.07
0.025C $\text{NaHCO}_3 + 0.025\text{CNa}_2\text{CO}_3$		10.00	

耶内克图 (Janacke diagram)

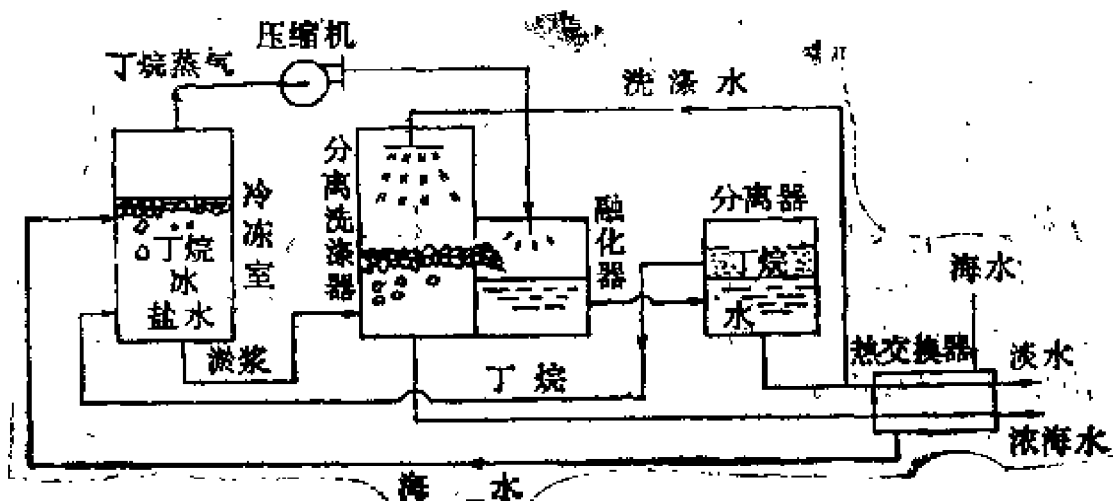
见苦卤蒸发路线图

直流极谱 (direct current polarography)

见极谱法

直接致冷剂冷冻法 (direct refrigerant freezing process) 冷冻法海水淡化的一种(见冷冻法),主要

特点是以易挥发的致冷剂与海水直接接触,在低温下吸热蒸发,使海水部分冻结结冰。所用的致冷剂是一类不溶于水、无毒、沸点接近海水冰点的易挥发有机物。例如以正丁烷作致冷剂的流程如图所示。使海水与正丁烷混合,经预冷后进入冷冻室。冷冻室内温度大约为-3°C,并维持比大气压稍低的压力。在此条件下正丁烷气化吸热,而使海水部分冻结结冰。把冰晶与浓海水的淤浆



送入分离洗涤器,洗去冰晶表面吸附的浓海水,同时把冰晶与浓海水分离开。洗净的冰晶进入融化器。冷冻室气化放出的正丁烷用压缩机压缩至1个大气压以上,再送入融化器与冰晶直接接触换热。正丁烷冷却液化,而冰晶受热融化为淡水,两者借比重不同,通过分离器分开。正丁烷循环使用。冷淡水和浓海水分别经热交换器预冷原料海水后放出。

除正丁烷之外,常用的致冷剂还有异丁烷和氟里昂等。后者化学稳定性好,无味无臭和不燃,但价格较贵。

该法可在接近常压下操作,但压缩机必须能够处理大量的蒸汽。美国和日本在六十年代曾试验以该法作海水淡化和海水浓缩制盐,但都先后因为某些技术问题而停止试验。

直接滴定法 (direct titration) 一种测定海水碱度的方法。在含有 CO_2 的海水样品中,直接用标准酸进行滴定,滴定终点的pH值在4.5左右,一般用甲基橙作指示剂。如采用甲基橙与苯胺蓝混合指示剂,则 $\text{pH}=4.3$ 时,溶液颜色由绿棕色变为红紫色,终点较易判断。

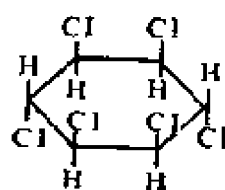
亦可以先除去水样中的 CO_2 ,再进行滴定。在这种情况下,终点pH为7.0左右,可用酚酞作指示剂。苏联C.B.勃鲁耶维奇用甲基红与次甲基蓝混合指示剂,在通入不含 CO_2 的空氣的条件下,进行滴定,称为勃鲁耶维奇法,也属于直接滴定法。

本法的优点是简便、快速。

林丹 (lindane) 高丙体六六六

六(γ-体六六六),丙体含量达99%。一种有机氯杀虫剂。纯丙体六六六为无色晶体。熔点112.5℃。不溶于水。为普通六六六原粉中杀虫效力最高的一种立体异构体。

为进入海洋环境的一种有机氯污染



物。海洋样品中丙体六六六的测定,是经溶剂萃取浓缩后用带电子俘获检测器的

气相色谱仪分析。

松弛电力 (relaxation force)

见昂萨格电导极限公式

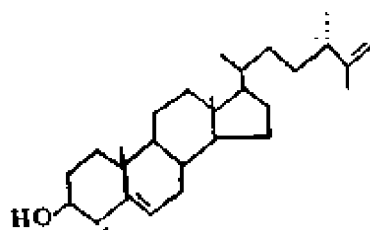
松弛过程 (relaxation process)

物系由非平衡状态自发地趋于平衡状态的过程。松弛过程所经历的时间,称松弛时间。由于松弛过程一般很复杂,这段时间只能大致确定。例如物系内部温度由不一致趋于一致是一个松弛过程,经历的时间就是松弛时间,不同过程的松弛时间往往差别很大,其数值同具体过程密切有关。

松弛时间 (relaxation time)

见松弛过程

松萘甾醇 (codisterol)



一种甾醇。化学结构为(24s)-24-甲基胆甾-5,25-二烯-3β-醇。乙酸酯的熔点118—121℃。无旋光性。从绿藻类的刺松藻(Codium fragile)中分离得到。

极化 (polarization) 在有电

流通过电极时,电极电势偏离于平衡值的现象。极化的程度与通过电极的电流密度有关。为了明确地表示电极极化的状况,常把某一电流密度下的电势 ϕ 与平衡电势 $\phi_{\text{平}}$ (即没有电流通过时的电势)之间的差值称为超电势(也叫过电

势)。由于超电势的存在,在实际电解时要使正离子在阴极析出,外加于阴极的电势必须比平衡电势更负一些,要使负离子在阳极析出,外加于阳极的电势必须比平衡电势更正一些。

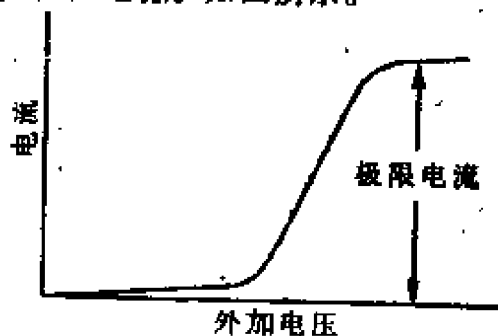
电极发生极化的原因,是因为当有电流通过电极时在电极上发生一系列的过程,并以一定速度进行,而每一步都或多或少地存在着阻力。要克服这些阻力相应地各需一定的推动力,表现在电极电势上,就出现一定的偏离。

极性键 (polar bond)

见共价键

极限电流 (limiting current)

电解时,如果一电极为微电极,其表面积很小,电流密度很大,且溶液又是静止的(不搅拌),则此电极很快就发生浓差极化。于是此微电极表面上某一电活性离子的浓度随外加电压的增加而迅速降低,直至实际为零。此时电流不再随外加电压的增加而增加,而主要受该电活性离子从本体溶液向电极表面扩散的速度来控制,并达到一极限值,称为极限电流。如图所示。



实际上,此时除了由扩散速度控制的扩散电流外,还有其他原因产生的电流(见干扰电流)。

极限需氧量 (ultimate oxygen demand, UOD) 也叫极限耗氧量,或长期生化需氧量。指水中全部有机物完全氧化成 CO_2 和 NO_3^- 时的耗氧量,是表示污水强度的一种指标。

极限需氧量可按式计算:

$$\text{UOD} = 2.67 (\text{有机碳}) + 4.57 (\text{氨氮} + \text{有机氮}) + 11.4 (\text{亚硝基氮})$$

据此公式,可对生活污水进行分级。

极谱 (polarogram)

见极谱法

极谱法 (polarography) 使用滴汞电极的伏安法(悬伏安法)称为极谱法。由加在两极上的电压和流过电极的电流画出的电流-电压曲线称为极谱或极谱图。在极谱分析法中,主要观察发生浓差极化的电极(滴汞电极)在改变电位时,相应的电流变化情况。因此电流-滴汞电极电位曲线很重要。

极谱还可以根据外加电压进行分类,外加电压为直流时称为直流极谱,在直流电压上再叠加一个振幅很小的交流进行电解的方法叫作交流极谱。

极谱法是捷克J.海洛夫斯基于1922年创立的。随后证明,这是化学上一个伟大的贡献,故于1959年获得了诺贝尔奖金。

极谱波 (polarographic wave)

见半波电势

极谱滴定 (polarographic titration)

见电流滴定

拉瓦锡, A.L. (Antoine Lau-

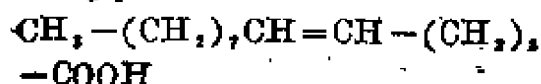
rent Lavoisier 1743—1794) 法国化学家。生于巴黎。大学期间学习法律,后对自然科学发生兴趣,学过天文学、数学、植物学、矿物学和地质学等。嗣后由于受当时一位著名的化学家G.F.鲁韦尔的启迪,对化学产生浓厚的兴趣。二十三岁时,曾以关于城市灯光问题的论文,获法国科学院的金质奖章,二十五岁(1768年)被选为法国科学院院士。拉瓦锡是现代化学创始人。他主要的功绩是集前人与当代实验之大,

成,使化学成为一门完整的学科。与另外三名法国化学家一起,首先拟定了化合物的合理命名法;开始用初步的化学方程式来说明化学反应的过程和它们的量的关系,从而建立了化学的新体系,在化学史上开创了新纪元。在海洋化学方面的成就是:发现水是由氢和氧组成的;用比重计测定了海水的盐分;1772年发表了海水组成,这是最早的关于海水成分的科学分析;1776年发表死海海水与英吉利海峡的海水分析结果。法国大革命期间被诬入狱,1794年5月8日,一代科学巨人无辜遭害。留给后人的重要著作有:化学基本教程,1789;物理学与化学概论,1805;著作集六卷1864。

拉乌尔定律 (Raoult law) 1887年法国人F. M. 拉乌尔根据个人的研究成果以及前人的实验而提出的定律,即“定温下,在稀溶液中,溶剂的蒸气压 p_A 等于纯溶剂的蒸气压 p_A^0 乘以溶液中溶剂的摩尔分数”。用公式表示就是:

$$p_A = p_A^0 x$$

抹香鯨酸 (physeteric acid)



一种不饱和脂肪酸。熔点 20°C 。 d_4^{20} 0.9046。 n_D^{20} 1.4552。存在于鯨油和若干种鱼油中。

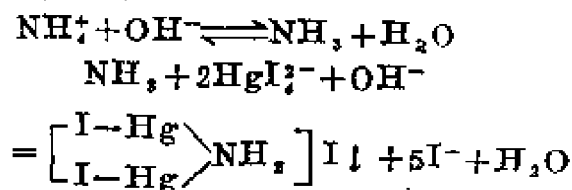
顶替法 (displacement development) 又称取代扩展法。色谱分离的操作技术之一。将混合物试样加入色谱柱后,在惰性流动相中加入对固定相的吸附或溶解能力较试样中所有组分均强的物质作为顶替剂(或直接用顶替剂作流动相)通过色谱柱。此时试样中各组分即依吸附或溶解能力的强弱顺序由固定相上被顶替出来,最弱的组分最先流出,最强的最后流出。此法可用于制备纯物质或从混合物中浓缩分离某一组

分。所得各组分谱带之间往往有交迭层,因此对色谱柱填充的均匀性要求较严格,通常用积分型检测器。

奈斯勒法 (Nessler method)

测定氨的一种方法,1856年J. 奈斯勒提出,故得名。

氨与奈斯勒试剂(K_2HgI_4 和 NaOH 溶液)反应生成红棕色沉淀,反应式如下:



如氨微量则不生成沉淀,溶液呈黄色或棕色。当氨的浓度在一定范围时,化合物的颜色强度和氨成比例,因此可进行比色测定。

用奈斯勒法测定海水中氨时,在碱性条件下产生钙、镁沉淀,干扰氨的测定。为排除钙镁干扰可采用E. 维丁法、H. 瓦特贝格法和蒸馏法。

按E. 维丁法于海水样品中加入 BaCl_2 、 NaOH 、 Na_2CO_3 ,使Ca、Mg形成沉淀,分离沉淀,即可消除干扰。

按H. 瓦特贝格法,于海水试样中加入酒石酸钾钠、掩蔽钙、镁,再加入奈斯勒试剂显色,进行测定。此法简便快速。

按蒸馏法,于海水试样中加入 MgO 之后把无机氮蒸馏出去,然后以奈斯勒方法比色测定。该法操作手续繁琐,费时太长,有机氮含量高时亦能分解,产生反常结果。

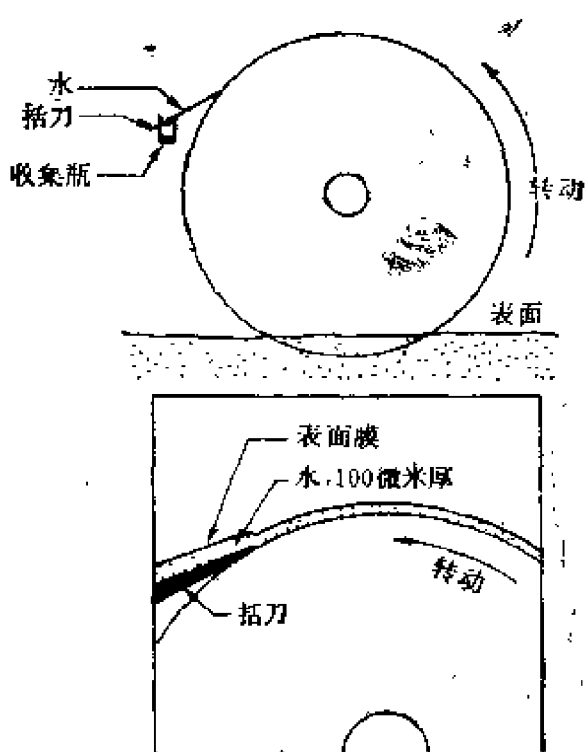
矿化作用 (mineralization)

也称无机化作用。有机物质转化为简单矿物质成分(无机化合物)的过程。土壤、天然水和海洋等自然环境中的有机物质或死亡的浮游生物,在微生物和其他自然条件的作用下,通过生物化学和

化学的分解和氧化等过程,最终形成简单的无机化合物,如二氧化碳、硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐等。通常有机物质通过矿化作用后,才能使所含的营养要素释放出来重新被植物利用。是自然界有机物质循环的一种基本过程。

矿化度 (degree of mineralization) 水中各种元素的离子、分子和化合物的总含量。通常根据一定体积的水在105—110℃的温度下,蒸干后所得残渣的重量来制定。常用单位为克/升或毫克/升,根据矿化度的大小可将天然水分为五类:(1)淡水,矿化度小于1克/升,(2)微咸水(弱矿化水)矿化度1—3克/升,(3)咸水(中等矿化水),矿化度3—10克/升;(4)盐水(强矿化水),矿化度10—50克/升;(5)卤水,矿化度大于50克/升。

转鼓取样法 (rotating drum sampling method) 一种收集海洋表面微层试样的方法。1966年首次由G. W. 哈维所采用。取样装置由表面涂有一层亲水陶瓷的不锈钢转鼓、膜层刮刀和样品收集瓶所组成(如图)。转鼓用一电动马达驱动,取样装置安放在船的前沿。当船在海面上缓慢行驶时,由于转鼓在水表面上转动,一层厚度为80—100微米的表层膜即被吸附于转鼓表面上,随之被刮刀刮下而捕集于样品收集瓶中。一般条件下的取样速度约为每分钟1/3升,与转鼓的大小和转速等因素有关。能在较大的海域内收集较多的试样,比筛网取样法耗时间较少。所取得的表面层厚度与鼓表面的涂料、鼓的转速和水温等因素有关。主要缺点是:只能在风浪不大的条件下操作。



转鼓微层取样装置示意图

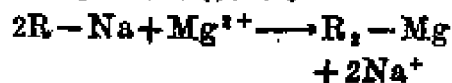
软水 (soft water) 同硬水

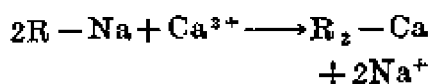
(见硬水)相反,指除去钙盐和镁盐的水。

软化 (softening) 用离子交换剂或化学沉淀剂,去除海水中部分钙、镁离子的操作。软化能避免在淡化过程中由于海水温度、浓度、pH等变化而析出沉淀,从而扩大操作范围。例如,为了防垢,蒸馏法的操作温度不得大于125℃,但若使海水中钙、镁离子脱除50%,则操作温度可提高到135℃,而若脱除70%,则可提高到165℃仍不结垢。由于海水中钙、镁离子含量甚高,若全部去除代价太大,同时也无必要,故一般只作部分脱除。

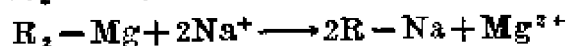
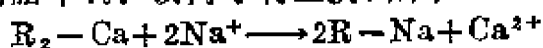
离子交换法

一般采用钠型阳离子交换树脂,以其中的钠离子置换钙、镁离子,而达到软化目的。反应式如下:





从上述反应式可以看出,海水中钙、镁离子被钠离子取代后,就留存在交换树脂中,而交换树脂就由钠型转变成钙、镁型。当钠离子全部被钙、镁离子置换后,树脂就失效,这时就要用NaCl溶液进行再生,亦即用钠离子把树脂中钙、镁离子再置换出来:

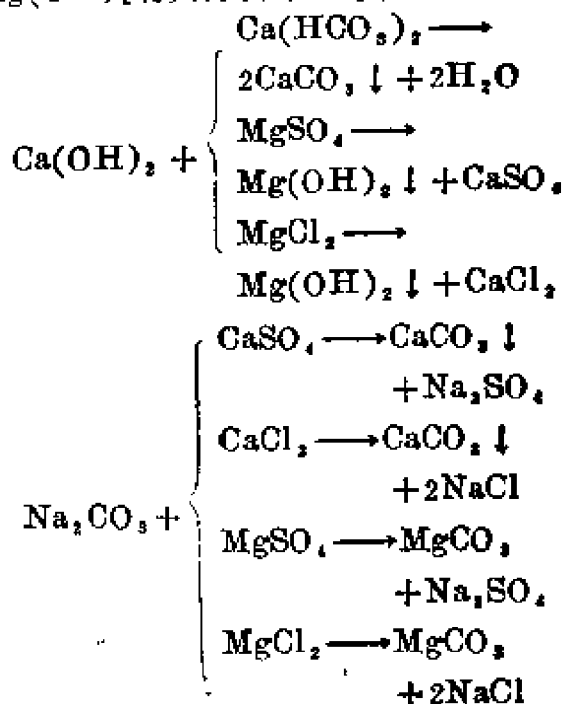


常用的阳离子交换树脂有磺化煤、聚苯乙烯磺酸型树脂等。这些都属于强酸型树脂,具有较高的交换能力并易于再生。

离子交换法的软化效果好,但设备费用及再生费用较高,一般与化学沉淀法结合使用,而很少单独用于软化海水。

化学沉淀法

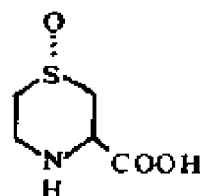
利用石灰乳或纯碱与海水中钙、镁离子反应,生成CaCO₃沉淀或Mg(OH)₂将其除去。其主要反应如下:



在较高pH时,MgCO₃很快发生如下水解反应:



化学沉淀法软化的效果,与沉淀的结晶速度有关。海水中的胶体杂质,有阻碍结晶生成的作用,所以在软化同时,常需加凝聚剂以破坏胶体。



软垢 (soft scale)

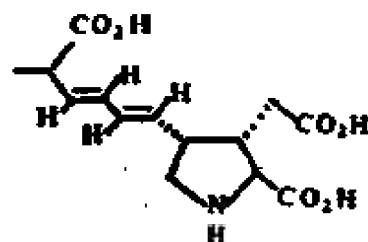
见垢

软骨藻氨酸

(chondrine) 一

种藻类含硫氨基酸。化学结构为3-硫代吗啉-1-羧酸亚砷。分子式C₅H₇NO₃S。熔点255—257°C(分解)。[α]_D²⁰+20.91°(水)和[α]_D²⁰+31.15°(6NHCl)。与水合茚三酮反应呈钴蓝色,与脲氢醌反应呈红色。从红藻类的粗枝软骨藻(*Chondria crassicaulis*)提取,产率0.03%。其他某些种褐藻和绿藻也有存在。

软骨藻酸 (domoic acid)



一种藻类酸性氨基酸。化学结构为L₁-arabo-2-羧基-4-(1-甲基-5-羧基-反,反,S-反-1,3-已二烯基)-3-吡咯烷乙酸。熔点217°C(分解)。[α]_D²⁰-109.6°(水)。λ_{max}²⁵ 242 nm (logε4.42)。1959年首次从红藻类的树枝软骨藻(*Chondria armata*)水提取液用离子交换色谱法分离得到。还存在于同科藻类*Alsidium corallium*的乙醇提取液。具有驱除人体肠胃道蠕虫的作用,并可作杀蝇剂。

软硬酸碱 (soft and hard acids and bases) 刘易斯酸 (见酸), 如具有体积小, 正电荷高, 极化性低等特

性。因其外层电子抓得紧,则为硬酸。如倾向正相反,则为软酸。

刘易斯碱(见碱),如果有高极化性,低电负性,易于氧化,或具有高能级的前沿分子轨道,即为软碱。其外层电子抓的很松。如果倾向相反,则为硬碱。

表中列出海洋化学中常见的软硬酸碱。介乎软硬之间的称为交界酸碱。

软硬酸碱分类表

酸类	
(硬)	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, B_3^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, UO_2^{2+}, VO^{3+}, AlCl_3, SO_3, CO_2, Cr^{6+}$
(交界)	$Fe^{2+}, CO_2^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, S_6^{3+}, Bi^{3+}, SO_2, NO^+, C_4H_5^+, Cr^{2+}$
(软)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, TlA^{3+}, CH_3Hg^+, GaCl_3, I_2, Br_2$
碱类	
(硬)	$H_2O, HO^-, O^{2-}, F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, NH_2^-, RNH_2$
(交界)	$C_6H_5NH_2, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2$
(软)	$I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, S^{2-}, CN^-, CO, C_2H_4, C_2H_2, R^-$

酸碱相互作用的一个规律就是“硬亲硬,软亲软,软硬交界就不管”,就是说硬酸与硬碱(如 Fe^{3+} 与 F^-)、软酸与软碱(如 Hg^{2+} 与 I^-)皆形成最稳定的络合物。硬酸与软碱,或软酸与硬碱生成比较不稳定的络合物,至于交界的酸碱,不论其对象是软还是硬,皆与之反应,所产生的络合物其稳定度差别不大。

软硬酸碱的概念及其原则,可以很

好地说明海水中各组分相互作用的规律,预测海水中元素的存在形式。例如,许多含银的化合物如 $AgCl, Ag_2O, Ag_2CO_3$ 等均能从海水中富集碘,就是软酸 Ag^+ ,与软碱 I^- 有强烈作用的结果。

非活性气体 (non-reactive

gases in the ocean) 海洋学上把氮、氖、氦、氩、氙五种惰性气体和氮气等称做非活性气体。亦叫保守气体。因为这些气体在大部分海洋中的分布和变化主要取决于各种物理过程以及温度和盐度对它们溶解度的影响。除上述气体外,统称为活性气体(见活性气体),它们也受生物地球化学等因素的影响。

海洋中的溶解氮并非完全与生物过程有关。有些生物过程能使氮转化为有机氮,并最终转化成硝酸盐,在缺氧的条件下,有机物在细菌的作用下氧化分解时,也可放出氮。

非保守成分 (non-conservative constituent) 指海水中含量较少而变化很大的一些成分,这是相对于保守成份(见保守成分)而言的。这些成分的含量在大洋中受生物过程等的影响。如营养盐(N、P、Si),在热带或亚热带区的表层海水中,几乎被生物吸收而耗尽,但在深层水中含量较表层高许多倍(见营养元素)。

非保守性营养盐 (non-conservative nutrients)

见预成营养盐

非特性吸附 (non-specific adsorption)

见吸附作用

非缔合式电解质溶液 (unassociated electrolyte solution) 在此类溶液中,溶质仅以简单的正、负离子的形式存在,它们可能是水合的,但其中没有未离解的电解质分子。属于此种

电解质的一般认为有碱金属、碱土金属的卤化物和过氧酸盐等等。它们在水溶液中的电离度接近1，并随浓度改变很小。这些电解质常被称做强电解质。实际上，真正非缔合式电解质溶液很少，它只是一个概念，但在理论上却是重要的，因为近代电解质溶液理论是由它发展而来的。

齿缘墨角藻烯 (fucoserraten)

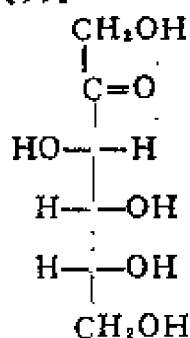


一种诱雄交配素
(见交配素)。
从褐藻类齿缘墨

角藻 (*Fucus serratus*) 成熟卵细胞中分离得到。油状，有挥发性。化学结构为1，反3，顺5-辛三烯。

果糖 (fructose) $C_6H_{12}O_6$

一般指D-果糖。又称左旋糖。开链结构式为：



最常见的一种是己酮糖。存在于多种植物体内，在水果和蜂蜜中含量较高。菊粉是果糖的缩聚物。无色晶体。熔点103—105℃。比重1.60

(20/4°)。溶于水、乙醇和乙醚。果糖并不是海洋生物的优势糖，但在天然海水中的含量几乎与葡萄糖相当，果糖/葡萄糖浓度比值比较恒定，与糖的总浓度无关。根据实验证据，天然海水中存在的果糖是由葡萄糖通过差向异构化转化而得。果糖也存在于海洋沉积物中。

昂萨格电导极限公式 (Onsager

Limiting equation for Conductance) L.昂萨格(1927)将德拜-许克尔强电解质溶液理论(见德拜-许克

尔理论)推广到溶液中离子的导电过程，形成了德拜-许克尔-昂萨格电导理论。认为在电解质溶液中，任一离子(称中心离子)都被带电荷符号相反的离子氛所包围，在平衡情况下，离子氛是对称的，此时符号相反的电荷平均分配于中心离子的周围。在无限稀的溶液中，离子与离子间的距离甚大，不发生库仑作用，故可以忽略离子氛的影响，即认为离子的行为不受其他离子的影响。但是在一般情况下，离子氛的存在影响着中心离子的行为，使其在电场中运动的速率减低，根据此理论它是由下述两个原因所引起的：

(1) 松弛电力：取中心为正离子和外围为负离子氛者为例。在外加电场的作用下，中心正离子向阴极移动，外围离子氛的平衡状态受到破坏。但因库仑作用，离子间仍有恢复平衡重建新的离子氛的趋势。依照进行的方向，在中心正离子的前面，必须建立新的负离子氛，同时中心离子后面的旧离子氛要拆散，无论建立或拆散一个离子氛都需要一定时间，这个时间称为松弛时间。因为离子一直在前进，中心离子的前半边新的离子氛未能完全建立，后半边旧的离子氛未能完全拆散，这就形成了不对称的离子氛，这种不对称的离子氛对中心离子在电场中的运动产生了一种阻力，通常称为松弛电力。它使得离子的运动速率降低，因而使当量电导降低。

(2) 电泳力：在外加电场的作用下，中心离子同其溶剂分子一起向某一方移动；而其离子氛则同溶剂化分子一起向相反方向移动。这一运动阻滞了离子在溶液中的运动，这种附加的阻力称为电泳力(它和胶体微粒在电场中运动时所受到的阻力类似)。电泳力的影响也降低了离子运动的速率，因而也使当量电导降低。

考虑到上述两种因素,可以推导出在某一浓度下当量电导 λ 与极限当量电导 λ_0 之间的定量关系式,称为昂萨格电导极限公式。

$$\lambda = \lambda_0 - \left[\frac{2.801 \times 10^8 |z_1 z_2| q \lambda_0}{(DT)^{\frac{3}{2}} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (DT)^{\frac{1}{2}}} \right] \sqrt{I}$$

式中

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1 + z_2|} \frac{\lambda_{+,\infty} + \lambda_{-,\infty}}{|z_2| \lambda_{+,\infty} + |z_1| \lambda_{-,\infty}}$$

z_1, z_2 为正负离子价数,对于对称型电解质, $q = \frac{1}{2}$; D 为溶剂水的介电常数, η 为水的粘度, T 为溶液的绝对温度, I 为溶液离子强度。括号中第一项来自松弛电力,第二项来自电泳力。对恒温下的一个指定溶液,括号中各项都是常数,上式可以简化,即

$$\lambda = \lambda_0 - (B_1 \lambda_0 + B_2) \sqrt{I}$$

在稀溶液中,上式可写作:

$$\lambda = \lambda_0 - A \sqrt{x}$$

x 为溶液的当量浓度。这就是科尔劳施的电导经验公式。

国际海洋考察十年计划 (International Decade of Ocean Exploration, IDOE) 由联合国教科文组织所属的政府间海洋学委员会组织的,从1971年开始,到1980年结束。考察计划有40余项,涉及到太平洋、大西洋和印度洋的几乎全部大洋海域和许多边缘海区,并把长期的海洋考察、观测与海洋科学研究结合起来,以进一步提高考察效能。约有56个会员国参加了该计划。

该计划考察内容可分为:海洋环境预报,海洋环境质量;海底及其地下的资源估价;海洋生物资源估价与生态学四类。其中第一类,主要了解海洋和大气中发生的各种变化过程,以便提高海洋

环境预报能力,确保人类各种海上活动的安全;第二类,主要了解影响海洋环境质量因素及其变化,以便寻求监测、控制海洋环境的有效方法,克服环境污染对人类健康与海洋生态平衡带来的影响;第三类,旨在揭示海底沉积物的性质及其形成的历史过程,并探索海底的构造与演化,了解海底资源的成因与分布,为海底矿物资源的开采提供有用的地质资料;第四类,主要了解海洋生物资源的分布状况,以及生态学与其他学科之间的关系,以便为合理利用这些资源提供可靠的依据。

国际海洋考察十年计划是世界大洋范围的国际合作考察的最重要活动之一。许多发达国家研制出各种现代化的海洋考察装备(例如卫星、飞机、浮标、深潜器和水下实验室等)和相应的自动观测仪器,从而使海洋考察活动逐步深入、形成了以海洋资源开发为中心、内容广泛的考察活动。

通过这种大规模的国际合作,使人类对探测海洋的能力推向更新阶段,从而全面认识和掌握全球海洋。

国际高压海水状态方程式 (international equation of state for seawater at high pressure) 即 UNESCO 高压海水状态方程式

国际原子能机构 (International Atomic Energy Agency, IAEA) 国际原子能机构成立于1957年7月29日。简称原子能机构,是联合国的专门机构之一。

它的宗旨是加速并扩大原子能对全世界和平、健康和繁荣的贡献;确保由它本身,或经它请求,或在它监督或管制下提供的援助不致用于促进任何军事目的。

为实现其宗旨,原子能机构的主要职能是:促进为和平目的利用原子能并

协助研究和利用原子能；促进在医学、农业、水文学、工业诸方面利用放射性同位素；促进情报交流，给予技术援助，提供研究资金并安排材料、设备和设施供应；实施保障措施以防将材料转用于军事目的，并执行不扩散核武器条约规定的管制；订立安全标准，派遣安全工作人员，帮助草拟条约和公约；开展收集和传播关于核事务出版物情报的国际核资料系统的工作。

它的组织机构包括：

大会：由全体成员国组成，每年举行常会，需要时可举行特别会议。大会可讨论原子能机构规约范围内的任何问题。

理事会：由34个理事国组成，负责行使本机构的职能。

总干事：即机构的主要行政官员，由理事会任命，经大会批准，任期四年。现任总干事是西格瓦德·埃克隆德(瑞典)。

总部：设在奥地利维也纳。

原子能机构负责制订关于和平利用原子能及由此而产生的放射性废物管理和排放的安全标准。1958年联合国海洋法建议国际原子能机构从事必要的研究，以便根据各国同意的防止规定在放射性废物的处理方面对各国予以援助。该机构负责制定向海洋排放放射性核素的安全界限，研究并改进放射性污染的监测技术及废物处理方法，鉴定重大的环境损害或现有生态平衡的扰乱。

该机构有两个从事防止和控制海洋放射性污染问题的机关：卫生、安全及废物处理部和摩纳哥国际海洋放射性实验室。

卫生、安全及废物处理部主要进行放射性废物的处理和废物在环境中处理的实践研究，其中包括在海洋环境中处理的实践研究。

摩纳哥实验室集中进行关于海洋放射性的物理、化学和生物问题的基础研

究，其方案逐渐发生变化。现在其主要目的是海洋放射性研究中所运用的分析技术及标准化，鉴定放射性核素向海洋环境释放而引起的危害所必需的科学情报估价，在放射性废物向海洋环境中的处理问题上对要求帮助的会员国予以援助。

1970年11月，制定放射性核素在海洋中安全界限的小组委员会开会审议危险核素的测定方法及其通过海洋食物链向食用海产品的居民扩散过程，同时还审议了要求简化这种鉴定程序的调查方案。该小组委员会与世界卫生组织共同起草了“限制放射性废物向海洋输入原则”的报告，这个报告提出了放射性废物在海洋中处理的基本原则，并指出这些原则如何运用于实践。

国际辐射防护委员会 (International Commission on Radiological Protection, 简称ICRP) 1928年根据国际放射性医学会议的决定设立的，由许多国家的专家组成的国际性团体。今天它有一个由美国、苏联、英国、法国等十几个成员组成的委员会，再加上四个小组处理辐射影响、内部照射、外部照射及委员会推荐的用途等等。

该委员会研究和制定了各类人员人体的射线防护规定(1966年)，以及饮用水中主要放射性核素的最大允许浓度(1959年)监测放射性废液的海洋沿岸排放处理的一般原则，并将其结果作为ICRP的建议加以发表。这在世界范围内是最具权威性的。它为各国有关原子能的法律，国际原子能协会(IAEA)，国际劳动组织(ILO)，世界卫生组织(WHO)等所采用。该委员会的上述规定和建议是各国确定自己的海洋放射性污染的标准和防护措施的主要依据。

固氮 (nitrogen fixation) 通

过生物的生理作用或由人类通过化学作用,将游离的氮(N_2)变成可利用的氮化合物,这就是固氮。海洋中的固氮作用与海洋生物有关。一般说来,海洋中能固氮的生物种类为数不多,生物所要求的有机质也不很丰富。

多种海洋蓝藻都具有固定元素氮的能力,但除了束毛藻属的一些种之外,它们全是潮间带种或沿岸带种。

束毛藻只在热成层的水中大量出现,那里营养盐短缺,并很少有其他浮游藻类繁殖。已证明在热带大西洋和阿拉伯海中这种藻类具有很高的固氮速率。R.C.达格代尔等人发现元素氮被这种藻类同化的速率等于甚至超过在热带水样中发现的同化 NH_4^+ 的速率。固氮作用明显地可与其他形式的无机化合态氮的同化作用同时发生。

蓝藻固定的氮不仅可以细胞氮的形式,而且也以胞外排泄的氮化物的形式为其他生物所利用。

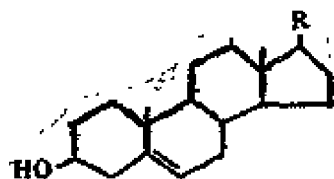
在富含有机物的沉积物中所发现的若干种细菌也能固定元素氮。

固醇 (sterol) 又称甾醇。甾族化合物的一类。以环戊烷并全氢化菲为分子骨架的醇类。在类脂级分中不被皂化、在有机溶剂中容易结晶出来的化合物。羟基在C₃上。按来源可分为植物甾醇(如麦角甾醇)和动物甾醇(如胆固醇)。游离甾醇一般为晶体。难溶于水。有旋光活性。海洋环境中的甾醇分布比较复杂,分子中所含碳原子数范围可为C₂₁—C₃₀,但丰度较大的甾醇一般含27—29个

碳原子。

可用通式表示为:
在海洋植物、海洋

无脊椎动物和海洋酵母中的含量



分别为0.005—0.5%, 0.01—2%, 0.01—0.1%。有代表性的海洋甾醇

为胆甾醇 ($R=$)、菜

油甾醇 ($R=$)、 β -谷甾醇

($R=$)、豆甾醇($R=$)、

岩藻甾醇($R=$)、

24-甲叉胆甾醇 ($R=$)、

22-去氢胆甾醇 ($R=$)、

菜子甾醇 ($R=$)等。一种

海洋生物常含多种甾醇,但一般都有自己的优势甾醇,如无脊椎动物——胆甾醇,褐藻——岩藻甾醇,红藻——胆甾醇和24-去氢胆甾醇,硅藻——菜子甾醇,海洋酵母——菜油甾醇和麦角甾醇。由于生物与海水的交换作用,甾醇也广泛存在于海水的溶解物和颗粒物中,两者的甾醇谱相似,但前者的浓度较低。海水中的甾醇容易转化和降解,垂直剖面中的最大值一般出现在600—800米的水层,与颗粒有机碳的浓度呈正相关。但海洋深层水中溶解态甾醇的总浓度通常不超过100毫微克/升。甾醇也存在于海洋沉积物中,在较古老的海洋沉积中常能检出甾烯、甾烷、甾烷醇、甾烷酮等类的转化产物。在有机地球化学研究中为一类生源标示物。多数细菌不能合成甾醇,故能为海洋环境中的有机化学过程提供指示。

海水样品中甾醇的测定,一般是先经有机溶剂萃取,减压蒸发后通过衍生化处理,最后作气相色谱-质谱分析。

对于水样中酯化状态的甾醇，须在萃取后通过皂化处理以使甾醇游离出来。由于含量低，一般需处理15—40升水样。

罗谢海洋药理学研究所 (Roche

research institute of marine pharmacology) 澳大利亚罗谢 (Roche) 公司在1974年建立于悉尼附近的一个公司性研究所。主要研究目标为：分离鉴定海生动植物中的化学成分，在药理学和微生物学中研究这类化合物的生物学特性，以评价临床应用的可能性，以及以具有生物活性的天然化合物为模式进行实验室合成等。研究所分有海生生物学、化学、药理和微生物等部门及其他辅助机构。十年来已发表许多研究成果。

帕克效应 (Parker effect) H.

C. 帕克 (1924) 发现在一种直立式管状电导池中，随被测溶液的电阻增大，这种电导池常数呈现表观上的减小的现象。这效应是由于电导池的电极引线与电导池中溶液之间构成分路电容而表现分流作用所产生的，它对于溶液电阻的测量将产生一定的误差，因此在溶液电阻的精密测量中要设法避免这种效应。通常将电导池设计成U形，电极引线支管安排在电导池的两侧就能消除这种效应。

帕克-奥利芬特-弗罗因德法

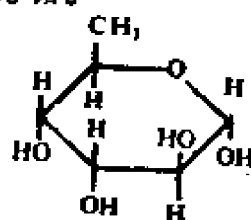
(Park-Oliphant-Freund method)

亦称电导测定法。一种用电导仪测定海水碱度的方法。1963年由K. 帕克、M. 奥利芬特和H. 弗罗因德提出，故得名。按此法，向海水样品加入标准盐酸溶液，混合均匀后，以国际标准海水作比较测定相对电导比率。随加入强酸量的增加，试样中构成碱度的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 B(OH)_4^- 等阴离子就转变为 H_2CO_3 和 B(OH)_3 。在等当点之前，由于 Cl^- 取

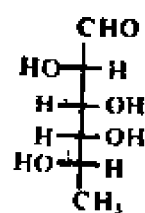
代了 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 B(OH)_4^- ，使电导发生微弱的变化；而超过等当点之后，溶液由于 Cl^- 和高导电性的 H^+ 增加，电导发生突然变化。因此可以利用电导突然升高来判断滴定终点，然后由所需 HCl 的体积算出海水的碱度。

帕克等测定6份试样，计算相对平均偏差为0.5%，同时指出，此法适用的氯度范围较大。

L-岩藻糖 (L-fucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。一种脱氧己醛糖，即6-脱氧-L-半乳糖。



吡喃式



醛式

藻类糖蛋白的一种成分；以聚合糖（岩藻聚糖）的形式存在于海带和黄耆树胶中。无色晶体。自乙醇溶液中结晶者为针状体。熔点145℃。溶于水。有旋光活度和变旋现象。在海洋浮游生物中的平均含量一般高于鼠李糖和阿拉伯糖。也普遍存在于海水、颗粒物 and 海洋沉积物中。

采样 (Sampling)

为了确定待测物的化学特性，一般不去分析其整体，而是从中取其有代表性的一部分进行测定，由其测定结果推知整体，这就是采样。

采取海水样品之前应尽可能解决好下列问题：(1) 评价二维采样方式（航次和站位计划）要受什么准则制约以及主要采样的深度（见标准采样深度）是多少？(2) 为满足拟定的分析计划需要多少样品（或由于实际原因能采多少），所需的样品量是多少？(3) 计划分样的次序是什么？

(4)要阐明科学规划或调查规划中所提出的问题需要什么样的准确度?该准确度决定于:①采样点地理位置和采样深度的测定,②环境中该组分的变化情况,③采样量,④采样器的合适程度,⑤分样,制备样品和保存样品的方法。

和平利用各国管辖范围以外的海床海底委员会 (Committee on the peaceful Uses of the Sea-Bed and Ocean Floor beyond National Jurisdiction) 联合国处理海洋污染问题的主要机构之一。简称联合国海底委员会。

1987年8月17日马耳他常驻联合国代表阿维德·帕多请求联合国秘书长在二十二届联大议程中增加一个项目,题为“关于保留各国现行管辖范围以外公海海床海底与下层土壤专供和平利用、及其资源用于人类福利的宣言和条约”。帕多心目中想象的条约:它将确保各国不再对海床洋底提出更多的权利要求,从此以后,各国管辖范围以外的海域将永远专供和平利用。他还要求在一国际机构的主管下,确保各国管辖范围以外的资源谋求全人类的福利,由此获得的财政收入主要用于援助发展中国家。起初,大会批准成立一个特设委员会来研究这个问题,接着又于1968年12月通过大会决议将该委员会改为联合国和平利用各国管辖范围以外海床海底委员会,即联合国海底委员会。

联合国海底委员会从1969年开始工作。大会交给该委员会的任务之一,是针对勘探和开发各国管辖范围以外海洋资源所引起的海洋污染问题提出管制措施的建议。1970年12月17日,联合国大会以压倒多数通过《关于各国管辖范围以外海床海底及其底土的原则宣言》。

就该地区的一切活动而言,按照行将建立的国际制度,要求各国防止海洋造成污染玷污或其他危害,养护自然资源,防止损害海洋环境的动植物。

联合国海底委员会于1971年3月12日决定分三个小组开展工作。委员会指定第三小组委员会负责有关污染工作。它的议题和职能是:“处理有关保护海洋环境(尤其是防止污染)的问题及科学研究问题,并就此编制有关的条约草案”。

海底委员会为1974年召开的联合国第三次海洋法会议奠定了基础。

金 (gold) S.阿兰·德认为其 在海水中主要存在形式是 AuCl_2^- 。海水中金的浓度大约是25皮摩尔/升。金在海水中的逗留时间估计是75000年。

金属指示剂 (metal-indicators) 在络合滴定中常用的一类与金属生成有色络合物的显色剂,它能指示滴定过程中金属离子浓度的变化。

金属指示剂一般是有机染料,其本身有色,与金属离子形成络合物时又出现另一种颜色。



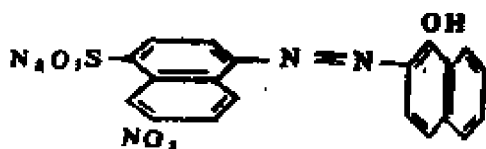
指示剂颜色 金属指示剂
络合物颜色

金属指示剂应具备下列条件:

- (1)指示剂和显色络合物 (MIn) 的颜色应显著不同。
- (2)显色反应灵敏、迅速、有良好的变色可逆性。
- (3)金属指示剂和金属离子形成络合物应具有足够稳定性,但又比金属离子与EDTA络合物稳定性小。

金属指示剂种类很多,常用于海水分析的是:(1)铬黑T指示剂;简称EBT,是一个灵敏的金属指示剂,化学名称为1-(1-羟基-2-萘偶氮基)-6-

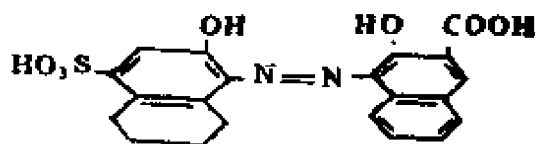
硝基-2 萘酚-4-磺酸钠, 结构式为:



铬黑 T 为黑褐色粉末, 能溶于水, 在不同 pH 时颜色不同, pH < 6.3 呈酒红色, pH 为 6.3—11.6 时呈蓝色, pH > 11.6 呈橙色, 实验证明 铬黑 T 最适宜 pH 范围是 9—11.5。使用 pH = 10 的缓冲溶液, 用 EDTA 直接滴定 Ca、Mg 等离子时, 铬黑 T 是良好的指示剂。

固体铬黑 T 稳定, 其水溶液却只能保持几天。除了使用其水溶液外, 尚可将铬黑 T 固体与干燥 NaCl 按 1:100 混合研细, 密闭保存。

(2) 钙指示剂 简称 NN 指示剂, 化学名称是 2-羟基-1-2 (2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸, 结构式是:



NN 指示剂为黑色粉末, 其水溶液或乙醇溶液都不稳定, 一般取固体试剂用干燥 NaCl 粉末稀释后使用。

NN 指示剂在 pH 7 左右为紫红色, pH 为 12—13 时呈蓝色。

钙指示剂与 Ca^{2+} 显红色, 灵敏度高, 在 pH 12—13 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时, 将指示剂游离出来, 终点显蓝色。

金属钝化 (passivation of metal) 处于热力学不稳定的金属由于氧化反应或阳极过程受到动力学因素的控制, 从而表现出高度化学稳定性或高度耐蚀状态的现象。钝化过程通常伴随有反应速度降低、电势升高和表面性质变化等

现象。例如铁在浓硝酸中很快变得几乎不溶解, 碳钢在硫酸中适当地进行阳极极化时电流显著降低等等。金属钝化后的表面状态称为钝化状态。相应的非钝化状态称为活化状态。钝化过程中形成的表面保护层, 或者是金属氧化物, 或者是其他反应产物, 或是吸附层, 统称钝化膜。自然状态下能够自发形成钝化膜的金属材料称为自钝化金属。金属材料按其钝化难易程度排列, 大体次序如下: 铜 < 铅 < 锡 < 镉 < 锌 < 锰 < 铁 < 钴 < 镍 < 镁 < 钼 < 铍 < 铬 < 铝 < 钛。其中钛合金、铝合金以及含铬和钼的镍合金等都是很好的耐海水腐蚀结构材料。一般不锈钢在深海、海泥和缺氧海水中, 其钝化膜容易遭受破损而且难以愈合。由此形成的活化-钝化电池 (见活化-钝化电池) 将使供氧不足的局部活化阳极区发生严重腐蚀, 如小孔腐蚀 (见小孔腐蚀) 和缝隙腐蚀 (见缝隙腐蚀)。

金属腐蚀 (metal corrosion)

金属或合金与外界物质相互作用, 在界面处发生化学反应、电化学反应或 (和) 生物化学反应而造成损坏。腐蚀过程一般是由界面向材料内部发展。由此造成的破坏和损失相当严重。钢铁在海洋环境中生锈是最普遍的腐蚀现象。海洋环境具有强烈的腐蚀性, 它给海洋开发带来许多困难。为了防止和减轻海洋环境中的金属腐蚀, 主要措施有: 1. 开发和选用耐海水材料; 2. 涂覆各种保护层; 3. 消除或减少环境中的腐蚀因素; 4. 合理设计与施工; 5. 施加阴极保护 (见阴极保护) 等。金属腐蚀与保护是一门应用极为广泛的综合性学科。

金藻淀粉 (Lendocin) 又称金藻多糖和麦白朊。结构不明, 可能与淀粉相似。可溶于水, 遇碘不变色。金藻光合作用的贮存产物, 存在于细胞内大形颗粒体中。某些黄藻也含有金藻淀粉。

钍 (Thorium) 一种放射性元素, 化学符号Th, 原子序数90, 原子量232, 它广泛分布于自然界, 钍是钍系放射性衰变的第一个成员, 在这个衰变链中, 经十次 α 及 β 连续衰变, 最后至稳定的 ^{206}Pb 为止。钍(^{232}Th)的半衰期为 1.4×10^{10} 年。

钍有二十余种同位素。目前, 在海洋中已测定有 ^{234}Th 、 ^{232}Th 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 和 ^{227}Th 等五种钍的放射性同位素。除 ^{234}Th 为 β 放射体外, 其余均为 α 放射体。它们的半衰期长短不一。这几种同位素分属于铀系、钍系和锕系三个天然衰变系, 含量最多的是 ^{232}Th 。目前已利用钍同位素研究大洋沉积物的沉积速度和水团的循环(见“钍”同位素词条)。

钍在天然的氧化状态下为四价阳离子, 几乎全部以氢氧化物形态存在。 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 溶度积是 10^{-45} , 当 $\text{pH} > 5$ 时, 都成为胶状氢氧化物。

经研究证明, 在沿岸水中, 大约90%的钍以粒子态存在, 而在外洋水中该比例要减少到10%。由于沿岸水中钍浓度为外洋水中的十倍以上, 所以上述比例的变化表示, 大部分钍以粒子态由

陆地搬运到海洋, 并在大陆的近旁沉积。

由于钍在海水中大部分以粒子态存在, 分布不均匀, 放射性活度又低, 测定的技术要求高, 所以海水中的钍浓度, 至今尚难以准确测准。

钍-234、钍-232、钍-230和钍-228
(^{234}Th 、 ^{232}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th)

由于钍同位素在海洋地球化学中的平衡问题及在测定深海沉积物的地质年代的作用, 对海洋中钍同位素的研究引起了注意。

在钍的同位素中研究得较多的是 ^{232}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th 。它们在海水中的浓度见下表。

一些学者测定了海水中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性活度之比, 所得结果不一。除近岸的个别站位 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的比为1外, 大多在2—36之间, 今井利夫报告过, 东中国海水中 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性活度比高达65。

关于 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比高的问题, 说法不一。有的认为这与 ^{226}Ra 的含量有关。与 ^{232}Th 放射平衡量相对应的过剩 ^{226}Ra (^{232}Th 的母体)是由陆地水和沉积物供给而造成的。有的认为

海水中钍同位素浓度表

海 区	末水深度(米)	$^{232}\text{Th}(\times 10^{-9}\text{克/升})$	$^{230}\text{Th}(\times 10^{-14}\text{克/升})$	I_0/Th	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
北太平洋西部	0	1.0—7.8	0.3—6.8	0.9—5.4	2.7—36
	500—5,000	0.7—28	1.3—8.6	0.5—3.5	1.7—9.3
东 部	0—2,500	0.2—0.65	0.9—3.0	6—10	10—25
赤道区	0—4,800	1.0—7.9	26—204	14—172	—
北大西洋	0—4,500	0.3—4.5	0.9—3.5	1.5—2.7	12—16
北美沿岸水	0	13	6	0.9	1
波罗的海	0—1,000	60—90	200—700	6—22	—
日本海	0—3,000	1.7—4.3	0.3—1.5	0.6—2.1	10—20
东中国海	0	1.0—15	1.1—10	0.9—3.3	2.5—21

$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比所以高是由 ^{226}Ra 通过沉积相扩散、转移至表面水中。索马耶朱卢(1973)报道,在赤道太平洋东部深海沉积物的间隙水中, ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 和 ^{230}Th 的浓度要比它们在海水中高1—3个数量级。这表明Ra是从沉积相进入水相的。他还发现, ^{228}Th 比起 ^{232}Th 来说是过量了。也有的认为,虽然在表层水中 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 之比显著不平衡,可是在相同海域的表层沉积物中这种现象不明显。因此, ^{226}Ra 或 ^{228}Th 从海底沉积物中通过扩散、转移到表层水,从而影响到钍同位素在海水中的比率,看来是微不足道的。

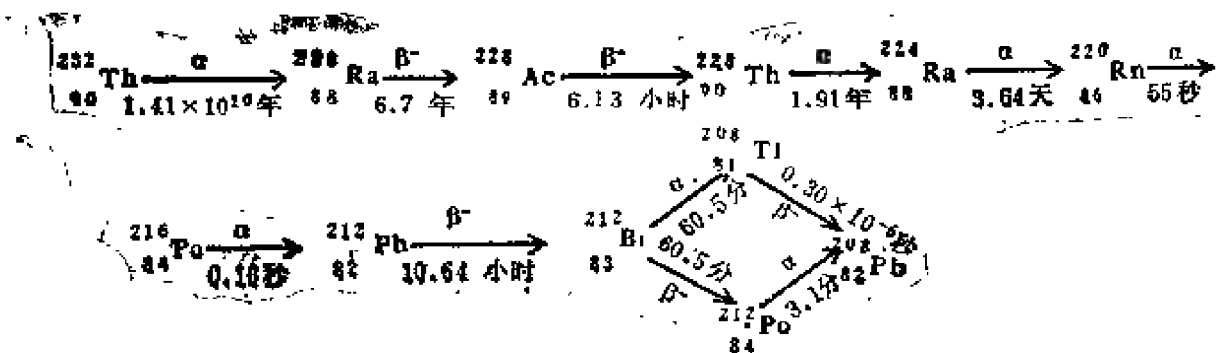
^{230}Th (T_0), 半衰期为 7.52×10^4 年, ^{232}Th 则为 1.4×10^{10} 年。由于这两个同位素在海水中具有相似的化学性质,所以它们同样从海水沉至海底。一旦进入沉积物后,由于这两种同位素半衰期长短不同,经过衰变 ^{230}Th 量逐渐减少,而 ^{232}Th 因半衰期比 ^{230}Th 长得多,故其量相对来说减少得很有限。在沉积物中,在正常情况下, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值随着沉积物深度呈连续的指数下降。因此,借助测定沉积物中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值随深度的降低,即可得出海洋沉积物的地质年龄。E.D.戈德堡(1962)、三宅泰雄等(1965)人用 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 法测定了太平洋、大西洋、以及印度洋一些岩芯的沉积速度。

在太平洋、北太平洋沉积速度较快,为0.5—6.3毫米/千年,平均为1.9毫米/千年。南太平洋沉积速度较慢,且比较一致,为0.3—0.6毫米/千年。根据测定的结果,一些学者认为用 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射性活度之比测定大洋沉积物的沉积速度是比较好的一种方法。利用 ^{230}Th 过剩,还可用来测定洋底铁锰结核和磷块结核的生长速度,根据 ^{230}Th 过剩随深度变化测出的生长速度为1—6毫米/ 10^5 年。

另一个钍同位素 ^{234}Th ,是属于铀系的 β 放射体,因它是短寿命的核,所以虽然可期望在海水中与铀保持放射平衡,但根据近年的研究,已知其达到放射平衡的程度为60—120%。

据室内试验的结果,海洋生物对 ^{234}Th 的累积能力相当高,浮游植物对 ^{234}Th 的浓集系数可高达20,000,石莼(*Ulva rigide*)和浒苔(*Enteromorpha linza*)分别为1200和700。由于海洋生物对 ^{234}Th 的累积要大于 ^{234}U ,因此,有人提出假设,认为海洋生物可能在改变海洋中 ^{234}Th 和 ^{234}U 的平衡,起着积极的作用。

钍系(thorium series)它是从放射性核素 ^{232}Th 衰变至稳定核素 ^{208}Pb 的一系列天然放射性核素的衰变系列。此系列的核素质量数为4的整数倍(即 $4n$)。其衰变次序如下图所示。



钍系中一些母体与子体也是处于不平衡状态, 由于钍在海水中易生成 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀, 所以海水中的钍含量很低, 因此, 其衰变后的子体与母体常处于不平衡状态。 ^{233}Th 可用来测定深海沉积物的沉积速度, ^{234}Ra 可用来测定铁锰和磷块结核的生长速度。因此, 了解海洋中钍系衰变系列也是有意义的。

钕 (neodymium)

见镧系元素。

钒 (vanadium) 一种痕量元素。其海水中的主要存在形式有 H_2VO_4^- 和 HVO_4^{2-} 。在缺氧水中是 VO^{3+} 。

海洋中钒的行为和铝相似, 但二者并不相关。海水中钒的浓度变化相当小。东北大西洋某个站从表层到1000米深处, 其浓度范围为16—31纳摩尔/升, 平均是23纳摩尔/升。据认为, 这种变动的主要原因是分析的精度差。

最近, J.H. 马丁等测定了东北太平洋海水中的钒浓度, 深海中为30—35纳摩尔/千克, 而表层要低3—10纳摩尔/千克。

海藻有富集钒的能力, 含钒20—314微摩尔/千克。

钒在海水中的逗留时间是 2×10^5 年。

钐 (samarium)

见镧系元素。

制卤 (making brine) 海水经过一系列蒸发后, 体积减少90%, 比重增加到1.22 (原海水为1.026), 食盐已接近饱和。这样制得的卤水中, 全部氧化铁, 碳酸钙和一部分硫酸钙已结晶沉淀, 为生产食盐除去了一部分杂质, 这就是制卤, 如把这种卤水送到结

晶池继续蒸发, 食盐就会结晶析出。

除了晒制法以外也可以用电渗析法和冷冻法制卤。

制备色谱法 (preparative chromatography) 利用色谱的高分离效率来分离、纯化有机或无机组分的方法。用于薄层色谱、柱色谱和纸色谱中。将分离得到的组分收集起来, 即可用其他仪器或方法作进一步的分析、鉴定。例如自海水样品萃取的类脂级分, 可用制备色谱法将总烃分离出来, 作不同烃类的分析和鉴定; 在海洋沉积有机物质的分析中, 用制备色谱法能将总类脂物分离为多种级分, 如烃类、脂肪酸、脂肪醇、甾族化合物、萜系化合物、四吡咯色素、“胡姆普”等, 利于进一步的分析。在化学工业和科学研究中, 可用此法制备色谱纯的化合物, 供作标准样品之用。

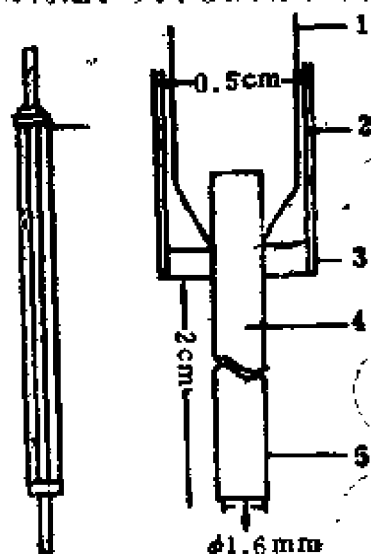
制备色谱法处理样品的数量较大, 因此所用薄板、色谱柱和纸的尺寸都比较大。在制备纸色谱和薄层色谱中, 分离后的组分斑点需用洗脱技术收集; 在制备气相色谱法中, 需在柱后连接馏分收集器, 以收集分离后的组分; 由于柱直径大, 容易引起固定相填充不均匀、温度不均匀和载气在与柱壁平行的各层中扩散速度的差异而影响柱效率。为了消除这种现象, 可改变柱结构, 如柱内增加挡板或同心管等。

物理吸附 (physical adsorption)

见吸附作用

物理涂汞电极 (physically coated mercury film electrode) 用物理方法涂以汞膜的银丝电极。主要用于反向极谱分析。物理涂汞电极面积大, 汞膜薄, 并能避免金属向汞膜内部扩散, 因而灵敏度高。银丝直接涂汞,

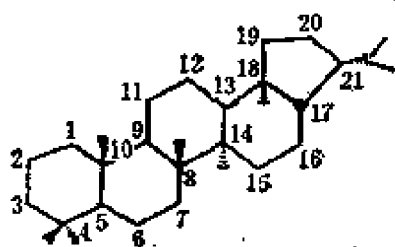
易于控制汞膜厚度，且方法极为简捷，更新一次汞膜，只需数分钟。银丝涂汞电极的构造、大小及外形如图所示。



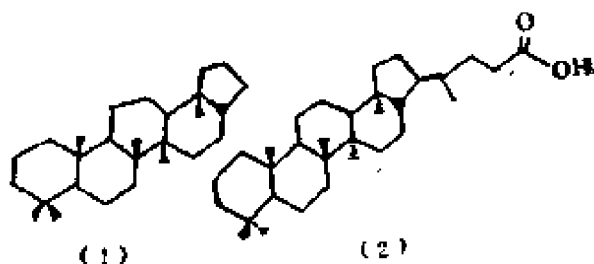
银丝涂汞电极的剖面及外形

- 1——铜棒 2——玻璃管 3——橡胶管 4——银丝极 ($\phi 1.6\text{mm}$)
5——汞膜

忽布烷 (hopane) $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ 。又称藿烷。一种三萜系统烷烃。海洋沉积物中普遍存在的多种五环三萜类化合物的母体。其结构特征是在4, 8, 10, 14, 18位碳原子上连有甲基，21位碳原



子上连有异丙基。沉积物中存在的衍生物 (C_{27} — C_{35}) 均按忽布烷为基本骨架命名。用“去甲”或“降”字表示分子中比忽布烷少一个碳原子 (即一个亚甲基— CH_2 —)，用“高”或“升”字表示比忽布烷多一个碳原子。如22, 29, 30-去三甲忽布烷 (1)，31, 32-高二忽布烷酸 (2) 等。



饱和度 (saturation degree)

见碳酸钙的饱和深度

饱和深度 (saturation depth)

见碳酸钙的饱和深度

饱和溶液 (saturated solution)

溶液中溶质的浓度等于该溶液所处温度下的溶解度时，该溶液即为饱和溶液。未达到溶解度的称为不饱和溶液。超过溶解度的称为过饱和溶液。表上海水对碳酸钙来说，通常为过饱和溶液，而深层水则是碳酸钙的不饱和溶液。

鱼血毒素 (ichthyohemotoxin)

某些种鳗鲡 (*Anguilla*) 和海鲢 (*Muraena*) 血清中存在的一种毒素，能使温血动物的红血球发生溶解。该类毒素大多数属于大分子的蛋白质类化合物，但完整的化学结构尚未确定。毒素的中毒症状为恶心、呕吐、肠胃不舒、斑疹和无力等；还可能作用于神经系统，引起强烈痉挛、呼吸困难和心衰。个别病例致死。

鱼血毒素为外毒素，易为胃液和加热破坏，煮熟后一般不会引起中毒。中毒大多是由于生饮鱼血或受伤皮肤和粘膜接触鱼血所致。

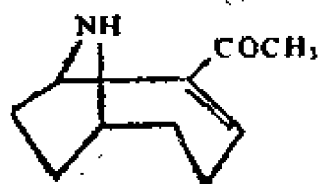
鱼卵毒素 (ichthyootoxin) 一种含于卵毒鱼类性腺或所产卵中的毒素。大约有50种海鱼含有这类毒素。可作用于消化系统、引起吐泻、腹痛和肠痉挛等胃肠症状，甚至作用于神经，造成手足麻痹和呼吸中枢抑制。但死亡率

一般较低。化学结构和理化性质尚研究不多，一般为球朊型蛋白质。已从葛氏线鲷 (*strichchaetus griogrjewi*) 成熟卵中分出一种含腺苷磷脂的鱼卵毒素 (称为 *lipostrichaein*)，以脂蛋白形式存在。对小鼠的半数致死量为25毫克/公斤。北美洲西海岸的鲈 (*Scorpaenichthys marmoratus*, *S. nozawai*) 的卵中也有同种毒素。

鱼精蛋白 (protamine) 一种单纯蛋白。与DNA结合构成核蛋白作为鱼类精子的组成物质而存在于精巢中。分子量5000—10000。强碱性，与酸生成水溶性盐。等电点pH10—12。遇热不凝固和变性。可用脱脂鱼精子以稀无机酸或浓食盐水提取，再以硫酸盐再沉淀精制而得。各种来源的鱼精蛋白的成分不完全相同，一般按其来源鱼类命名，如鲑精蛋白 (*Salmine*)、鲱精蛋白 (*Clupein*)、鲈精蛋白 (*Scombrine*) 和鲟精蛋白 (*Aciperine*) 等。

各种标准化和硫酸化鱼精蛋白可作为一类重要药剂。鱼精蛋白能与肝素迅速结合，当肝素抗凝剂过量时可作为解毒剂。对蛋白质和多肽有络合性质，可与胰岛素或促皮质激素配制长效注射药剂，如长效抗糖尿病药剂鱼精蛋白胰岛素锌。硫酸鱼精蛋白常用于治疗肝素过量引起的反应，和作为某些出血症 (如上消化道急性出血、肺咯血) 的止血药。近来发现俄国鲟 (*Acipenser guldenstedti*) 和闪光鲟 (*A. stellatus*) 鱼精蛋白有抑制小鼠肉瘤37的作用。

鱼腥藻毒素-a (*anatoxin-a*)



从纯培养的蓝藻水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aquas*) 分离的一种毒素，属

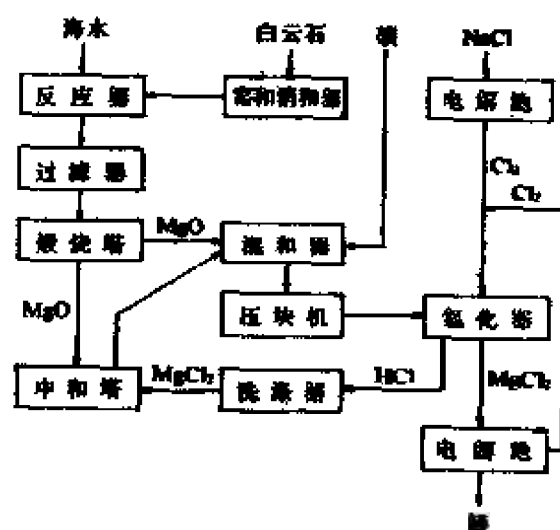
于碱性的杂环化物，化学结构为2-乙酰基-9-氮杂双环[4.2.1]壬烯-2,3。对小鼠的半数致死量为0.25毫克/公斤。具有神经节遮断作用，为已知最强的菸碱样胆碱能受体的激动剂。水华鱼腥藻是一种常见的形成有毒水花的藻类，往往造成家畜、野鸟和鱼类的大量死亡。

依数性 (Colligative properties)

海水的蒸汽压、沸点、凝固点和渗透压等性质称为依数性。这些性质只取决于所含溶质的数量即海水的盐度，而与溶质的本质无关。

依格梅尔法 (IG-MEL process)

一种从海水提取金属镁的方法。这种方法是大约1896年在德国发展起来的，比道法 (见道法) 早。依格梅尔法海水提



镁的流程如图所示。在窑中煅烧白云石 (CaCO_3 , MgCO_3) 得到 CaO (还有氧化镁，因此这样生产的镁，有一部分来自白云石)，消和后得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，用作沉淀剂，与海水反应，生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，经过滤、煅烧得 MgO 。后者一部分用 HCl 中和变成 MgCl_2 ，一部分 MgO 直接与 MgCl_2 和碳混合，压块之后进行氯化。最后将氯化所得到的氯化镁电解，即得金属镁。所用氯气来自电解食

盐水和 MgCl_2 。

pH的实验定义 (Operational Definition of the measured pH) 用下述类型电池测定：

$\text{Pt}|\text{H}_2|\text{溶液}(x)|\text{盐桥}|0.1M\text{饱和甘汞电极}$ 并根据实验由下式进行计算所得的值，称为实验pH：

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(s) + \frac{(E_x - E_s)F}{RT \ln 10}$$

式中 $\text{pH}(s)$ 为标准缓冲溶液的pH， E_x 和 E_s 分别为测定未知溶液和缓冲溶液时而得到的电动势读数。

按上述实验方法得到的pH值，既不是氢离子浓度也不是氢离子活度的准确量度。

这个定义已为许多国家包括美国、英国和日本的标准化组织承认，并得到国际纯化学和应用化学协会的推荐。

pH的惯用活度标度 (Conventional activity scale of pH) 1924年S. P. L. 索伦森等人提出一个新的pH标度，即

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}$$

式中 a_{H^+} 、 m_{H^+} 和 γ_{H^+} 分别为氢离子的活度、浓度和活度系数。单独离子的活度不是一个有明确物理意义的概念，所以它仅是一个惯用标度，与索伦森1909年提出的老标度（见索伦森pH标度）之间的关系是

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = \text{p}i_{\text{H}} + 0.04$$

式中0.04与氢离子的活度系数相对应，因此两种标度之间的差别与离子强度有关，并非恒等于0.04。

用pH标准溶液（或参考溶液）确定的pH标度，可以看作是一 $\log a_{\text{H}^+}$ ，它与美国国家标准局所遵循的程序相一致。

质子 (Proton) 质子就是氢

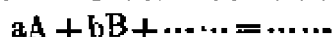
的原子核，带正电，带有一个电子电量单位的电量，也就是和一个电子的电量相同。质子的质量和氢原子差不多，约是电子质量的1836倍，和中子的质量很接近（约为 π 介子质量的6.7倍），稳定，是组成原子核的基础。

原子核的正电荷数决定于质子数目。所以带多少正电，就有多少质子，也就是表示该元素在周期表中的原子序数，可以下式表示：

质子数 = 核电荷数 = 原子序数

质量作用定律 (mass action law)

挪威化学家C. M. 古德伯格和P. 瓦格1867年由实验发现的。可表述为：定温下，化学反应的速度与各反应物浓度（或分压）乘积成正比，同时乘积中各浓度的方次等于反应方程式中该物质分子式前的系数。例如对化学反应



质量作用定律就可以写成：

$$V = K[A]^a[B]^b \dots$$

式中 V 为反应速度， $[A]$ 、 $[B]$ 为反应物浓度（或分压），常数 K 叫反应速度常数，取决于反应物的本性、反应温度和催化剂，但与物质浓度（或分压）无关。

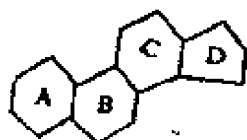
质量数 (mass number) 原子核中质子和中子的总数称为质量数。例如，氧原子核有8个质子和8个中子，它的质量数就为16。这样，质量数就成了原子核的特征数字。目前我们见到的在核素左上角表示的数字就是表示该核素的质量数。例如， ^{60}Co 的左上角数字“60”就是表示钴的质量数为60。

彼得森, S. O. (Sven Otto Pet-

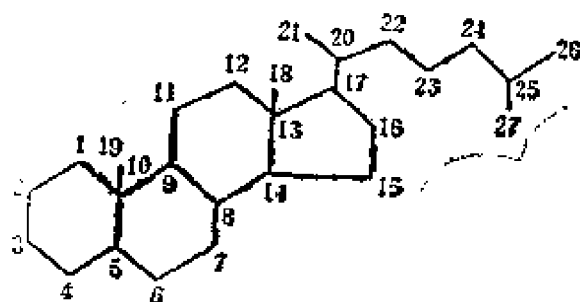
tersson 1848—1941) 瑞典海洋学家。生于农村。在乌普萨拉大学学习化学。在研究时代的初期十年里，研究无机化学和物理化学，以后转向海洋研

究。1881—1908年期间任斯德哥尔摩大学化学教授。他是国际海洋考察理事会 (ICES) 开创人之一。1915年—1920年期间任会长, 1932年任名誉会长。作为世界海洋方面行政领导, 他认为要进行海洋资源开发必须研究海洋, 由于海洋生物现象与海洋物理现象具有密切关系, 因而强调在海洋生物学、海洋物理学领域上应加强国际联合调查。也强调在北海研究上国际联合调查的重要性。在海洋学方面的研究是: 1890年在北海海域上进行海水的系统调查, 阐明了海水温度、盐度、浮游生物等变化与鲱鱼渔获量的关系等。在海洋化学方面的成就是: 研究海水中的气体分析法, 设计采水器, 全潜比重计等。

甾族化合物 (steroid) 又称类固醇化合物。分子中含有一个由四个环组成的环戊烷并全氢化菲为基本骨架的化合物。



天然存在的甾族化合物一般在A、B环之间和C、D环之间各连有一个甲基, 称为角甲基, 第17位连有一个侧链。碳原子的编号如下:



其立体异构比较复杂, 但天然甾族化合物通常只有两种构型。即B、C环及C、D环之间以反式并联, 而A、B环之间除反式并联外, 还有顺式并联。

甾族化合物广泛存在于动植物组织中, 为细胞膜的组分, 是生物生长、呼吸和繁殖的激素调节剂。海洋环境中的甾族化合物来源于生物合成, 多数含27—29个碳原子, 主要是甾醇(固醇)类化合物。广泛存在于海洋生物、海水、颗粒物和海洋沉积物中; 颗粒甾醇的浓度一般大于溶解甾醇; 容易发生降解或转化; 在海洋沉积物中还存在甾烷、甾烯、甾烷醇、甾烷酮等甾醇的转化产物。在有机地球化学的研究中为一类可靠的生源标示物。

参比电极 (reference electrode) 单个电极电势是无法测量的。测量一个电极的电极电势时, 必须再配上一个已知电极电势的电极, 使成为一个电池。此电池的电动势可以测出, 这样就可以算出被测电极的电势。此种配上的已知电极电势的电极, 称为参比电极, 亦称参考电极。常用的有“氢电极”、“甘汞电极”。在海洋化学上也常用银-氯化银电极, 此种参比电极在海水中较为稳定。

线性扫描极谱 (linear scan polarography)

见阴极射线极谱

组分 (component) (1) 指混合物中各个成分, 如食盐水溶液中的食盐和水均为该溶液的组分; (2) 在已达平衡的体系中, 足以确定该体系所有各相的组成所需的最少数目的独立物质, 称为独立组分, 简称组分。其数目称为组分数。如在已达平衡的碳酸钙 (CaCO_3)、氧化钙 (CaO)、二氧化碳 (CO_2) 三相系中, 若选定 CaO 及 CO_2 作组分, 则氧化钙及二氧化碳的组成固然可以分别用 CaO 和 CO_2 来表示,

即使碳酸钙的组成亦可用 $(\text{CaO} + \text{CO}_2)$ 来表示, 所以此体系为二组分体系。

体系的组分数等于物种数 (S) 减去各物种之间存在的独立的化学平衡关系式的数目 (R) 和浓度限制条件的数目 (R'), 用公式表示就是

$$K = S - R - R'$$

组成 (composition) 化合物或溶液中各个成分及其存在的相对量。用百分比来表示这个相对量叫作百分组成。海水的主要离子组成如表所示。

盐度为35的海水主要离子组成

成 分	浓度(克/千克)
Na^+	10.765
Mg^{2+}	1.294
Ca^{2+}	0.412
K^+	0.399
Sr^{2+}	0.0079
Cl^-	19.353
SO_4^{2-}	2.712
HCO_3^-	0.142
Br^-	0.0674
F^-	0.0013
H_3BO_3	0.0256

组成恒定性 (constancy of composition) 指海水中主要成分(参见海水主要成分)含量间都有固定比值, 即不论海水含盐量多或少, 主要成分含量间的比值是恒定的。

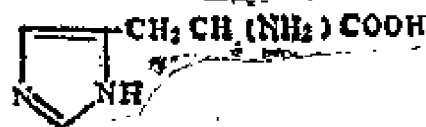
海水成分的研究工作早在16世纪就已开始, 并持续了多年。1819年A.M. 马赛特在皇家学会会议上提出一篇论文, 报告了从各海区(北冰洋、大西洋、地中海、黑海、波罗地海、中国海和白海,)所采集的水样中主要成分(氯化物, 硫酸盐、钙和镁)。根据分析结

果, 他得出结论: 我测定过的所有海水样品, 虽然它们的浓度不同, 但全世界海水都含有相同成分, 这些成分彼此间具有非常接近的固定比值; 因此它们之间仅仅是含盐总量不同而已。

由于海水组成恒定性最初是由马赛特发现的, 故又称马赛特原理。1865年G. 福希哈默尔又进行了与马赛特类似的工作, 但增加了钾的测定, 准确度也有所提高。1873—1876年英国“H.K.S 挑战者”环球调查时, 采取了各主要大洋不同深度的样品77个, W. 迪特玛精心测定了这些样品中 Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 的含量, 并计算了 Na^+ 含量。1884年发表了报告, 他的结果与福希哈默尔比较一致, 并且分析项目有所增加, 采样深度亦不相同。他发现深层水 Ca/Cl 比值比表层水高0.3%左右, 其他成分间的比值则变化很小。这次调查之后就确认了海水组成恒定性的规律。这种规律有时叫迪特马定律。这个定律主要是由于海洋中含盐量是巨大的, 而海水的蒸发和降水不会改变海水成分间的比例关系, 加之海水运动使海水得到了充分混合的结果。

海水组成恒定性为研究海洋提供了极为方便的条件, 如要了解海水中各主要成分的含量, 只要准确分析一种成分(通常为氯度), 就可根据成分间的比值计算出其他成分的含量。而这些成分含量之和, 就是总含盐量。这也是早期建立盐度(见盐度)和氯度(见氯度)关系的基础。也是以后建立许多经验公式(如海水依数性与氯度关系式等)的基础。

组氨酸 (histidine) 即 α -氨基-



B-咪唑丙酸。一种杂环族氨基酸。也是一种碱性氨基酸。L-组氨酸为无色棱柱形晶体。熔点 $287-288^{\circ}\text{C}$ (分解)。易溶于水,微溶于乙醇。与氯化汞形成难溶性盐。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -38.5^{\circ}$ (水), $+11.8^{\circ}$ (5N盐酸)。等电点7.59。分布于多种蛋白质中。为海洋浮游生物中含量最低的一种氨基酸。也存在于海水的溶解有机物和颗粒物中。

细菌腐蚀 (bacterial corrosion) 是由于细菌的新陈代谢活动直接或间接地引起或(和)加剧金属的腐蚀。细菌参与金属腐蚀过程主要有三种方式: 1. 新陈代谢中产生酸、碱、硫化物和其他去极化剂等有害物质, 增强了环境的腐蚀性; 2. 细菌活动直接参与或影响电极反应动力学过程, 诱导或加速腐蚀反应; 3. 改变金属-环境界面状态, 造成电化学不均匀性。参与金属腐蚀过程的细菌主要有硫氧化细菌的硫杆菌属 (Thiobacillus), 如氧化硫杆菌 (Th. thiooxidans)、排硫杆菌 (Th. thioparus) 和水泥崩解硫杆菌 (Th. concretionivorus), 硫酸盐还原细菌的去磺弧菌属 (Desulfovibrio) 和腊肠形去磺弧菌属 (Desulfotomaculum), 铁细菌的氧化铁铁杆菌属 (Ferrobacillus ferrooxidans), 球衣细菌属 (Sphaerotilus) 和纤毛菌

属 (Leptothrix), 硝酸盐还原细菌的脱氮小球菌属 (Micrococcus denitribicans), 假单胞杆菌属 (Pseudomonas)、色杆菌属 (Chromobacterium) 和芽孢杆菌属 (Bacillus) 等。对于其中危害最大的硫酸盐还原细菌研究得最多、最深入。为了防除细菌腐蚀, 通常使用抑菌剂 (见抑菌剂)、涂料和阴极保护 (见阴极保护)。另外也可有针对性的除去细菌代谢产物和创造不适宜细菌生存的条件, 例如充气和改变 pH 等。

降钙素 (calcitonin) 一种激素, 由32个氨基酸组成的直链多肽, 在第1和第7位氨基酸之间有一双硫键, 末端羧基为脯氨酰胺。存在于哺乳动物甲状腺滤泡旁细胞和鱼类 (鲑鱼、鳗鱼、鲱鱼和鲆鱼) 的终鳃体组织中。可由鲑、鳗、猪、牛、羊、鸡和鼠提取得到, 其中鲑、猪降钙素已应用于临床, 治疗高钙血症和骨科疾病。

降解 (degradation) 通常指有机化合物分子中碳原子数减少、聚合度或分子量降低的过程。如有机酸的脱羧, 多糖、酯类、缩氨酸的水解等。在海洋环境中, 生物学过程、化学过程、地球化学过程均可导致有机物降解。为环境中有机物质矿化和循环的必经过程。降解的速度取决于有机化合物的性质和环境条件。

9画

浓度 (concentration) 表示溶液中溶质溶解多少的尺度。常用的有

下列几种:

重量百分浓度, 即溶解在100克溶液中溶质的克数。

体积摩尔浓度, 即 1 升溶液中溶质的摩尔数。把分子量为 M 的物质 W 克, 配成 1 升溶液时, 其体积摩尔浓度 C 可由下式给出

$$C = W/M$$

重量摩尔浓度, 即 1000 克溶剂中溶质的摩尔数。在海洋化学上还常用一种类似的浓度, 它用 1000 克海水中溶质的摩尔数来表示。

摩尔分数, 即溶质的摩尔数与溶液的摩尔之比。溶液的摩尔数为溶剂与溶质的摩尔数之和。

当量浓度, 即 1 升溶液中所含溶质的克当量数。

浓差极化 (concentration polarization) 由于电解时电极附近溶液中电活性离子 (见电活性离子) 的浓度 C_e 和本体溶液中的浓度 C 之间发生了差别而引起的极化 (见极化)。在阴极, 当没有电流通过时, 可逆电势由下式计算:

$$\varphi_{\text{可}} = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C}$$

有电流通过时, 极化电势可近似地由下式计算:

$$\varphi_{\text{极}} = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_e}$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, n 为电极反应中转移的电子数。由上式可以看出, 在阴极, 由于电活性阴离子的浓度 C_e 小于 C , 因此, 浓差极化的结果使阴极的电极电势比可逆时更负一些。类似的, 阳极浓差极化的结果是使其电极电势更正一些。

浓差极化程度的大小与溶液搅拌的情况及电流密度有关。

^{14}C 测年法 (^{14}C -dating) 利用 ^{14}C 可以测定海洋贝壳及海洋中溶解

碳等的年龄。原则上, 可以确定过去 70000 年内形成的含碳物质的年龄。

如果某一含碳物质一旦停止与外界发生交换, 例如, 有机体 (植物和动物) 死亡、碳酸钙沉淀, ^{14}C 得不到新的补充, 原始 ^{14}C 则按指数规律减小:

$$I = I_0 e^{-\lambda t}$$

其中, I_0 = 处于交换运动中碳的放射性比活度, 或称现代碳放射性比活度; I = 停止交换 t 年内样品中碳的放射性比活度; t = 生物死亡距今的年代, 即被测样品的年龄; λ = ^{14}C 的衰变常数 (1/8200 年, 8200 年为 ^{14}C 的平均寿命)。

因此, 根据含碳样品中 ^{14}C 减少的程度, 可推知样品“死亡”的年代。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{I_0}{I} = 8200 \ln \frac{I_0}{I}$$

关于 ^{14}C 测定年龄的基本原理, 显然还包含以下几个假设: (1) 含碳样品脱离交换后, 其 ^{14}C 放射性按衰变规律自然减少; (2) 碳在各交换储存库中均匀分布; (3) 近数万年内宇宙射线强度不变, ^{14}C 的产生率一定, ^{14}C 的形成和衰变达到平衡, 从而“交换碳”中的 ^{14}C 总量一定, 也即碳的放射性比活度在数万年内不变。现代碳的放射性样品的比活度可以代表所有被测样品脱离交换时的放射性比活度, 这就是公式 (2) 中 I_0 的实际意义。

^{14}C 测年已用来解决许多问题: 如测定深海沉积物中浮游生物遗体的 ^{14}C 年龄能用来确定海洋条件及与相关的气候条件波动的年代。

洗脱法 (elution method)

又称洗提法、冲洗法、淋洗法。色谱分离的操作技术之一。将样品加在色谱柱的一端, 选用在固定相上被吸附或溶解能力比样品组分为弱的液体或气体作为,

洗脱剂。由于各组分在固定相上的吸附或溶解能力不同,被洗脱剂带出的次序也就不同,从而得到分离。这种操作技术的分离效能较高;适于多组分混合物的分离,并且易于从被分离组分中除去洗脱剂而获得较高纯度的物质,因而是一种使用最广泛的方法。在海水分析中经常使用。通常采用微分型检测器,来测定各单一组分峰的浓度分布曲线。

活化分析 (activation analysis) 一种核分析方法,它的基础是核反应。它是目前最灵敏的分析方法之一。其基本原理是:利用基本粒子(大多用中子或应用带电粒子或 γ 射线)照射试样,通过核反应使被测元素转变为放射性核素,根据该核素的半衰期以及它所放出的射线性质、能量等,以决定某元素是否存在。测量所生成的放射性核素的放射性或在生成放射性核素反应过程中所放出的射线,可以计算出该元素的含量。此法的优点是:灵敏度高、准确度高、适应性广、有特效性、可分析多个元素、非破坏、无试剂空白及自动化等。可用于分析超微量的杂质或超微量元素的含量及同位素组成。

活化分析可以根据不同的方法进行分类:

1.按照射粒子分类则有:①中子活化分析(热中子、超热中子及快中子等活化分析);②带电粒子活化分析(质子、氘子、 α 粒子、 ^3He 粒子、氦粒子、重离子等活化分析);③光子活化分析(γ 光子)。

2.按工作方法分类则有:①放射化学活化分析(又称破坏性活化分析)。即用化学操作将样品破坏,经过某些分离纯化步骤,再测量其放射性;②仪器活化分析(又称非破坏性活化分析)。在这类分析中,样品受辐射照射后,直

接用仪器测量其放射性,不作任何处理,样品的物理化学状态在分析前后基本没有变化。自从 Ge(Li) 探测器出现以后,该法得到了迅速的发展,它在活化分析中的比重已超过了放化活化分析。尤其是利用短寿命核素的仪器活化分析,更具有突出的优点。

3.按活化分析的性质分类则有:①绝对法 活化分析从本质上讲,是一种绝对分析法,只要测出照射粒子的通量、核反应激发曲线以及生成核的绝对放射性活度,就不难用活化公式算出待测元素的含量。然而,在以前几乎不采用绝对法,因绝对法误差太大。近年来,随着核参数准确度的提高,绝对法正在引起人们的重视;②相对法(比较法) 为了克服绝对法的困难,减小分析误差,在实际工作中一般均采用相对法,即用含有已知量的待测元素的标准物质,将其和样品在相同条件下受照射和测量,然后根据测得的标准和试样的相对放射性活度,就很容易求出试样中待测元素的含量。

在相对法中,又可根据标准形式的不同,而分为混合标准法和内标法等。

上述分类方法并未包括活化分析种类的全部。例如瞬发辐射活化分析法,近年来有所发展,它可作为常规活化分析的一种补充。

活化作用 (activation) 在化学反应中,反应物的分子要能够参加反应,必先处于活化状态,即必须至少具有一个最低限度的能量。此最低限度的能量通常远较分子的平均能量为高,两者之间的差值叫活化能。一般反应的活化能为20—60千卡/克分子。使分子得到活化能的过程,称活化作用。常用的方式为加热以增高温度,电磁波和高能射线(例如 α 射线)的辐照,超声波的激发等等。处于活化状态的分子数目愈

多, 化学反应的速度愈快。

活化-钝化电池 (active-passive cell) 是电解质溶液中相同材质的金属表面上活化区与钝化区(见钝化曲线)所构成的腐蚀电池(见腐蚀电池)。系广义的活化-非活化电池中的主要腐蚀电池形式之一。在腐蚀性介质中的金属材料, 相对其钝化状态, 热力学不稳定的材质本身为活化状态。一般情况下的活化-钝化电池中, 大面积的钝化区作为阴极, 局部的活化区作为阳极, 其间电势差值可达0.5伏以上, 从而会使得活化(阳极)区发生严重的局部腐蚀(见腐蚀形态)。在海水或海泥中使用的不锈钢, 常因供氧不足或机械损伤而造成钝化膜破损, 暴露出基底材质。这样形成的活化-钝化电池是发生小孔腐蚀(见小孔腐蚀)和缝隙腐蚀(见缝隙腐蚀)的重要起因。

活化能 (energy of activation)

见活化作用

活化超电势 (activation over-potential)

见电化学极化

活体有机碳 (living organic carbon) 又称有生命的有机碳。活的生物体有机物质中的碳。为颗粒有机碳的一部分, 其含量或比例通常是通过对试样的显微研究, 或对水解作用不稳定的某一种有机化合物的分析来估测, 这类化合物必须包含在有生命有机物质的组成中, 如叶绿素、腺苷三磷酸(ATP)、蛋白质等。按叶绿素含量来估测活体有机碳时, 是假设极大部分活物质均为浮游植物, 活体有机碳用叶绿素a的含量乘一个因子来估计; 据统计, 此项因子在25—250之间变化, 随季节而异。得到的实际上是浮游植物有机碳含量。ATP法应用较多, 细胞碳对ATP的比例常数平均为250。

有生命的有机物质是颗粒物中最活泼的组分, 周转较快, 在海洋水柱中的总含量一般只占颗粒有机碳的1/10左右; 主要存在于水柱的上部。对总颗粒有机碳的比值随深度的增加而减少。在大洋的深层水中, 极大部分的颗粒有机碳都是无生命的; 但在浮游植物大量繁殖期间的表层水中, 有时颗粒有机碳几乎全部为活体有机碳所构成。在马尾藻海和秘鲁海域水中测得活体有机碳在不同水层中的比例如下: 有光层50—100%, 700米深处6%, 1000米以深1—4%。

活性气体 (reactive gases)

海洋学上把氧、二氧化碳、一氧化碳、一氧化二氮及气态碳氢化合物(CH_4 , CH_3-CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $[\text{CH}]_2-\text{CH}-\text{CH}_3$)等气体称为活性气体, 亦称非保守气体。它们在海洋中的含量和分布变化, 与生物过程和人类活动密切相关。

活性污染物 (reactive pollutants) 很多物质通过河水排放、倾倒或风积过程而转移到海洋环境, 它们当中有一些是污染物, 还有一些是潜在的污染物。其中少数在海洋环境中是比较不活泼的, 因此这些物质的迁移路线是简单的, 由水团运动来支配。但是其中大量的污染物具有高度反应能力, 能强烈地与微细的颗粒物质结合在一起。这就是所谓的活性污染物。

当活性污染物(包括合成的有机物, 某些放射性核素和痕量金属)被排放到海洋环境时, 它与颗粒物质可能发生下述反应而与其结合在一起: (1) 离子交换、沉淀或与颗粒物质表面发生疏水性相互作用; (2) 与铁、锰的水合氯化物的外部壳层发生共沉淀; (3) 与结合在颗粒上的有机物络合; (4)

混入矿物晶格、生物或排泄物质中；

(5) 在河水与海水混合过程中，胶态的有机或无机物质的絮凝作用。

上述情况说明，活性污染物的运动，由水中移出以及在沉淀物中的积累在很大程度上受沉淀过程的控制。

活度 (activity) 实际溶液和理想溶液性质之间存在偏差。例如在理想溶液中，某一组分的化学势（见化学势），当浓度用摩尔分数 x_i 表示时可写为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

式中 μ_i^0 为 $x_i = 1$ （即纯物质）时的化学势。而非理想溶液（或实际溶液）则不遵从这个公式。为了使热力学计算仍能保持上面简单的数学关系式，G.N.刘易斯提出了活度的概念，他用活度 a_i 代替相应的浓度项 x_i 。即对非理想溶液

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i$$

式中 $a_i = x_i \gamma_i$ ， a_i 具有校正浓度或有效浓度的意义。 γ_i 称为活度系数。于是从理想溶液的公式出发所求得的一些热力学公式，如果把其中的浓度项换为相应的活度，则它就能用之于非理想溶液。

活度系数 (activity coefficient)

见活度

活度标度 (activity scales)

在描述水溶液中离子平衡的现象时，已证明有两种标度是有用的。第一是传统的无限稀活度标度。它是这样定义的，即当溶液的浓度无限稀（接近纯水）时，活度系数（见活度系数） $\gamma_A = a_A / C_A$ （ a_A 和 C_A 分别为离子A的活度和浓度）接近1，这个标度可以叫作淡水标度。

第二是离子介质活度标度，可以叫海水标度。它是这样定义的，即当溶液

接近纯溶剂（在这种情况下指含有离子的介质），也就是当水和介质离子以外的其他各种存在形式的浓度接近零时，活度系数 $\gamma_A = a_A / C_A$ 接近1。

经验表明，只要反应的浓度较低，例如低于介质离子浓度的10%，按离子介质标度的活度系数就接近1（通常在实验误差范围以内）。

世界大洋水的离子组成实际上是不变的，因此海洋化学家在研究海水中的少量成分，例如碳酸根离子和硼酸根离子的平衡时，用离子介质法是方便的。因为在此条件下所用的浓度平衡常数，实际上相当于热力学平衡常数。不过，从1953年L.G.赛冷等提出离子介质法以来，到目前为止，只有斯堪的纳维亚一些学者采用此法，而另一些海洋物理化学家则认为按离子介质法必须把不同盐度的海水描述为不同的溶剂，这样就不得不对每一种新的海水溶剂重复所有的实验，这是很困难的。

穿孔海绵甾醇 (olionasterol)

一种甾醇。分子式 $C_{27}H_{46}O$ 。熔点 148°C 。 $[\alpha]_D^{25} - 43^\circ$ 。化学结构为(24S)-24-乙基胆甾-5-烯-3 β -醇，属 β -谷甾醇的24 β -差向异构体。1909年首次从穿孔海绵 (*Cliona celata*) 分得。褐藻类管枝藻目 (siphonales) 中也有相当高的含量。

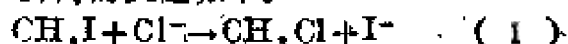
亲海元素 (thalassophile element) 亦称海生元素。在海水中比在正常大陆水中富集的元素，例如钠和氯。

亲核取代反应 (nucleophilic substitution reaction) 一类有机化学反应。由负离子或具有未共用电子对的试剂分子，进攻反应物分子中电子云密度较小的碳原子所引起的取代反应。

用 SN 表示。一般式为:



反应物 RX 是受试剂进攻的对象, 称为底物; $Nu:$ 为亲核试剂或称为进入基团; $:X$ 称为离去基团。为海水中有机的物质的一种化学转化反应, 典型的例子是生源甲基碘的氯代及其水解反应。海水中的甲基碘在热力学上是不稳定的, 它的化学去向受动力学控制。代表甲基碘去向的反应如下:



在动力学上最活泼的是氯离子, 其次是水和其他不太重要的阴离子。因此海水中的甲基碘优先与氯离子进行亲核取代反应(1), 生成甲基氯。甲基碘和甲基氯还能发生水解反应(4), 生成甲醇和卤离子, 但反应速度较慢。在甲基碘/氯化钠水溶液的实验中观测到甲基碘伴随甲基氯浓度的增加而失去, 但甲基氯水解作用的半衰期很长。说明应有相当数量的甲基氯在海水现场形成。因此对来自海洋表层的水团, 甲基氯的存在是一种有用的标示物。

亲液溶胶 (lyophilic sol) 一般指高分子溶液。高分子化合物的分子大小已经达到胶体的范围, 因此具有胶体的一些特性(例如扩散慢、不透过半透膜、有廷德尔现象等等)。但是它却是分子分散的真溶液。大分子化合物在适当的介质中可以自动溶解而形成均匀溶液, 若设法使它沉淀, 则当除去沉淀剂, 重加溶剂后大分子化合物又可以自动再分散, 因而它是热力学上稳定可逆的体系。由于被分散物和分散介质之间的亲合能力很强, 所以过去曾被称为亲液胶体体系, 但是显然使用大分子溶液

这个名称当更能反映其实际情况因此至今憎液溶胶这个名词被保留下来, 而亲液溶胶则逐渐被大分子溶液一词所代替。

亮氨酸 (leucine) $(CH_3)_2$

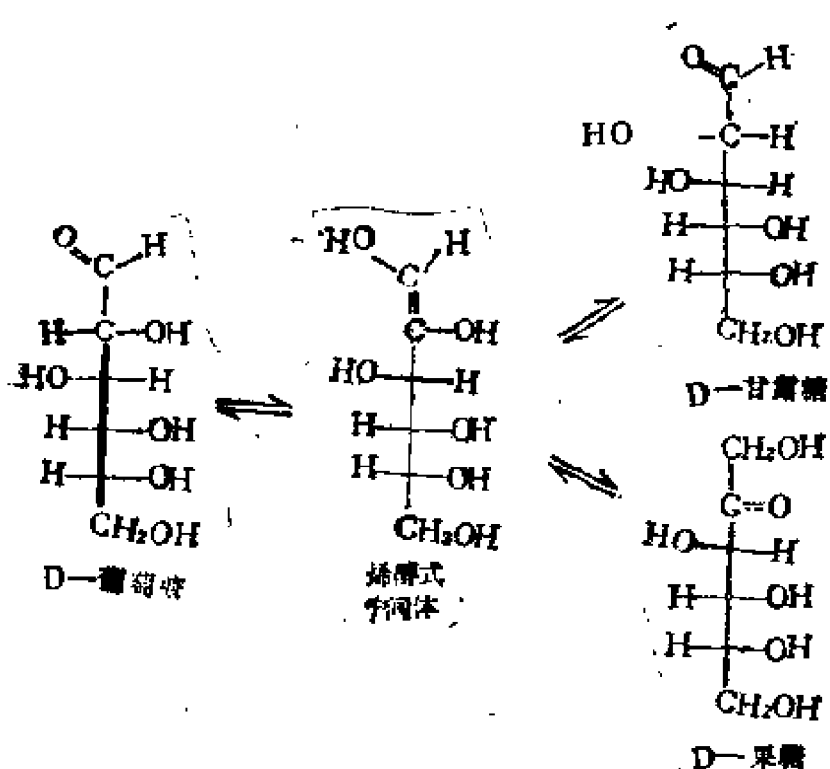
$\cdot CHCH_2CH(NH_2)COOH$ 。又称白氨酸、 α -氨基- γ -甲基戊酸或 α -氨基异己酸。L-亮氨酸为无色晶体。熔点 $295^\circ C$ (闭管, 分解)。比重 $1.293(18/4^\circ)$ 。 $[\alpha]_D^{20} -10.4^\circ$ (水), $+14.7^\circ$ (6N 盐酸)。溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。蛋白质中的成分, 也有游离存在。为海洋浮游生物中的一种丰度居中的中性氨基酸。也存在于海水的溶解物、颗粒物和海洋沉积物中。以游离和结合状态存在。

差向异构化 (epimerization)

含两个或多个手性碳原子的光学活性分子中, 有一个手性碳的构型发生转化的过程。转化形成的非对映异构体叫差向异构体。例如在稀碱溶液中, D-葡萄糖经差向异构化转化为 D-甘露糖和 D-果糖的平衡混合物(如图)。

这种差向异构化被用于解释海水中果糖的高浓度。果糖并不是藻类的优势糖, 在海洋环境中缺乏大量的生物来源。但其在海水中的浓度几乎与葡萄糖相当, 且果糖/葡萄糖浓度比值相当恒定, 与糖的总浓度无关。实验证实在海水 pH 下确实能发生这种转化, 虽然转化的速率较低, 但海水中的外酶催化和光催化作用能加速这种转化; 果糖在无机物上的吸附或选择缔合能使平衡向有利于果糖的方向移动。

组成蛋白质的氨基酸(如 L-异亮氨酸)进入海洋沉积后, 也能发生缓慢的差向异构化或外消旋化过程, 因而 D/L 异构体比值随地质年代而增加。可利用海



洋沉积中特定氨基酸的D/L比值(例如D-别异亮氨酸/L-异亮氨酸比值)以推算沉积物的地质年代、古地温和沉积速度。

差值法 (difference method) 一种测定海水中钠含量的方法。由于缺乏准确而特效的测钠方法,故常常先测定钠与其他几种阳离子的浓度总和,再分别测定其他各种阳离子的浓度,然后算出钠离子的浓度。例如1986年卡尔金和考克斯就曾经先用阳离子交换的方法测定海水中阳离子的浓度总和,随后再测定钙、钾

和镁,然后算出钠的浓度。

此法的缺点是其精密度可能受其他相关组分分析误差的影响

美国环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA)

美国联邦政府一级的环境保护机构。

1970年12月2日正式成立。该局是按照尼克松总统的第三号改组计划,将许多其他部门的环境职权和约6000名雇员集中在一起,专职环境污染控制的机构。

环境保护局和环境质量委员会同属总统执行办公室,其主要职责是制定和贯彻环境质量标准,支持、鼓励对环境污染控制和环境评价的研究与监测,向有关部门提供技术和财政援助,并培养环境研究、监测和改进的人员。

该局拥有局长、副局长及助理局长多名。另外在全国建立十个地区管理局长,各种控制污染的设施必须经地区管理局审查。

环境保护局还设有六个负责具体环境规划的办公室:水、空气、农药、放射性、固体废物管理、噪声消除和控制。其中水规划办公室负责:(1)全国的水质监测;(2)水污染的研究、发展和示范规划;(3)对城市污染处理设施和州的水污染控制机构的财政援助;(4)保证执行联邦立法规定的水质标准;(5)建立和执行联邦法律管辖系统的饮用水标准。

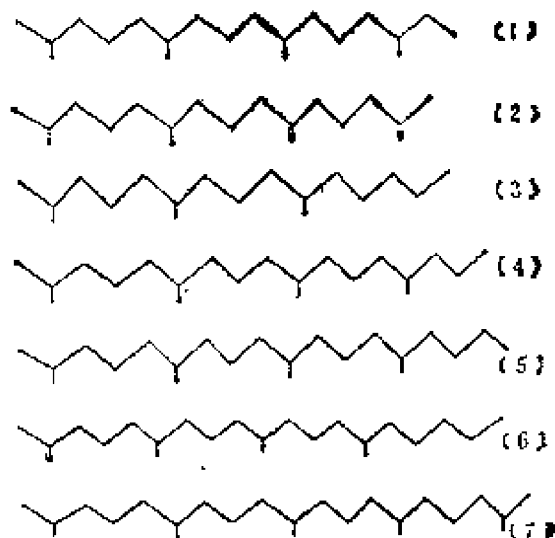
美国电极符号惯例 (American convention of electrode potential sign)

见电极电势符号惯例

类异戊二烯烃 (isoprenoid)

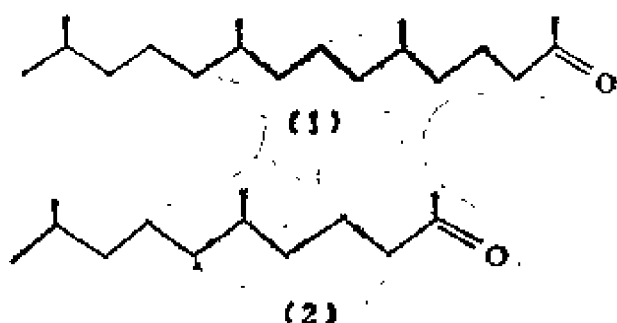
在海洋有机地球化学中指具有规则甲基支链的开链烃,有时专指开链饱和烃(烷烃),分子中每隔三个碳原子有一个甲基支链,即碳链具有异戊二烯结构的重复单位。在海洋中常见的如植烷

(1)、姥鲛烷(2)、2,6,10-三甲基十五烷(3)、2,6,10,14-四甲基十七烷(4)、2,6,10,14-四甲基十八烷(5)、2,6,10,14-四甲基十九烷(6)、2,6,10,14,18-五甲基二十烷(7)等。它们在海洋有机地球化学的研究中为一类重要的有机标示物。

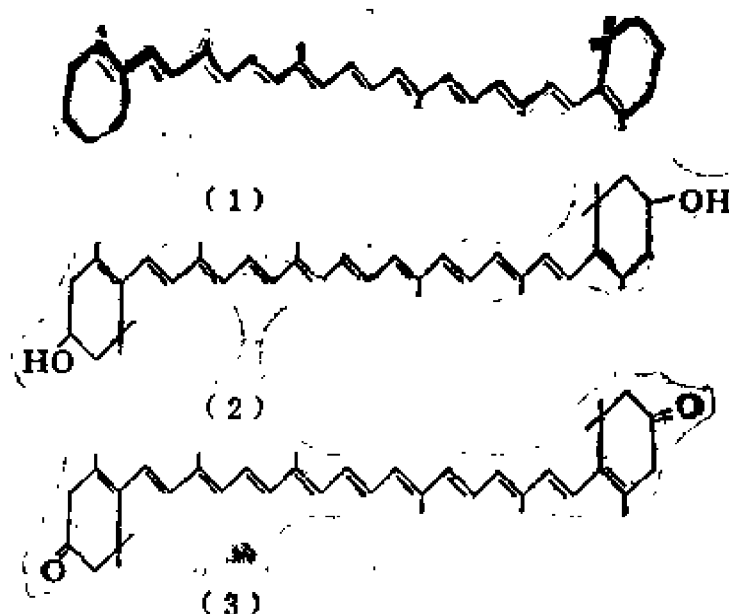


类异戊二烯酮 (isoprenoid ketone) 一般指分子的基本骨架具有异戊二烯重复单位的脂肪族酮。在海洋沉积物中检出的有6,10,14-三甲基十五(烷)酮-2(1)和6,10-二甲基十

(烷)酮-2(2)等。据认为它们的前身物是叶绿素,由叶绿素的水解产物植醇经微生物氧化生成。



类胡萝卜素 (carotenoid) 结构与胡萝卜素类似的一类天然色素。广泛存在于陆地和海洋的植物、动物和微生物组织中。属于一类四萜系化合物,分子的基本骨架具有八个异戊二烯单位,存在多个碳-碳双键,多数具全反式构型。大多数难溶于水,易溶于有机溶剂。遇浓硫酸或三氯化锑的氯仿溶液显深蓝色。最有代表性的化合物是 β -胡萝卜素(1),其他如玉米黄质(2)、斑蝥黄质(3)及其还原产物等都存在于海洋沉积物中。在缺氧海盆的沉积物中含量较高。



类脂 (lipid) 也称脂质或脂类。油脂和类似油质的有机化合物的总称。为能溶于氯仿、四氯化碳、苯、乙醚和石油醚等弱极性或非极性溶剂的一大类有机化合物。不溶于水。其特点是都与长链脂肪酸酯有直接或间接的关系。可大致分为单纯类脂、复杂类脂和衍生类脂等三类(如表)。

类脂是生物体的基本组分,具有多种重要的生理功能。例如脂肪提供机体需要的能量和防止能量发散;磷脂是细胞膜的主要组分;其他类脂是生物的激素和维生素等。生物体内的类脂以三酸甘油酯占优势,类脂混合物中最重要的

成分是脂肪酸。类脂广泛分布于海洋生物、海水和沉积物中,倾向于在海洋表面和其他界面上富集。海洋环境中的类脂主要来自现场生物合成和陆源输入;能发生生物化学的和化学的转化。许多类脂物化学性质比较稳定,可作为海洋过程的示踪物。沉积中的类脂物是有机地球化学研究的主要组分之一,可作为有机物质的输入源和早期成岩作用的指示物。

海洋样品中类脂的分析主要采用色谱法。一般先用有机溶剂萃取总类脂物,使萃取物在碱或酸催化下水解以破

表 类脂化合物的简单分类

名 称	说 明	水解产物	
		类脂物	水溶性产物
单纯类脂			
1. 中性脂肪	脂肪酸的甘油酯	3RCOOH	甘油
2. 蜡	a. 直链高级醇(如C ₁₄ 、C ₁₆ 、C ₁₈ 醇)的酯	RCOOH 醇	
	b. 胆固醇酯	RCOOH 胆固醇	
	c. 维生素A、D的酯	RCOOH 维生素	
复杂类脂			
1. 磷脂	a. 卵磷脂	2RCOOH	甘油, 磷酸, 胆碱
	b. 脑磷脂, 乙醇胺, 丝氨酸, 肌醇等的 磷脂酰酯	2RCOOH	甘油, 磷酸, 乙醇 胺等
	c. 磷脂酸	2RCOOH	甘油, 磷酸
2. 糖脂	半乳糖脂	RCOOH	半乳糖
	葡萄糖脂	RCOOH	葡萄糖
衍生类脂	烃类、脂肪酸、醇类、留醇等	水解时不发生变化而保留在类 脂级分中	

环酯键, 结合在酯类中的成分即游离出来, 水溶性成分 (如甘油、磷酸等) 进入水相中; 为了解脂肪酸在各级分中的分布, 也可在水解前作预分离, 可采用薄层色谱法或柱色谱法。经甲酯化处理 (例如采用 BF_3 -甲醇) 后脂肪酸转化为易挥发的甲酯类, 即可作气相色谱分析。在此之前也可先用薄层色谱法使脂肪酸甲酯与其他类脂级分 (如烃类) 相分离。

复杂组分 (如甾醇、多环芳烃等) 的分析可采用气相色谱-质谱-计算联用系统。

误差 (error) 样品的分析结果 X 与真值 X_0 之差称为误差 ε , $\varepsilon = X - X_0$ 。

ε 的均值 μ_ε , 就是系统误差。 $\varepsilon - \mu_\varepsilon$ 是误差的随机部分, 称随机误差。所以, 误差包括系统误差和随机误差。

随机误差 $\varepsilon - \mu_\varepsilon$ 的均值 $E(\varepsilon - \mu_\varepsilon) = 0$, 故随机误差的方差就是 ε 的方差 σ_ε^2 , σ_ε 就叫偶然误差。

系统误差是由某些固定的原因造成的。如果用相同的方法重复测定某一均匀样品时, 其系统误差的正负和大小是相同的。通常所指的准确度是以系统误差来表示的。

偶然误差是由不确定的或难以控制的原因造成的。如果用相同的方法重复测定某一均匀样品时, 各次测定的偶然误差的正负和大小是不同的。通常所说的精确度就是以偶然误差来表示的。

与误差有关的术语及其定义还有:

(1) 平均偏差 a :
$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})}{n};$$

(2) 方差 V :
$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1};$$

(3) 标准偏差 σ : $\sigma = \pm \sqrt{V}$

平均偏差和标准偏差的近似相关式为

$$\sigma \approx 1.25a$$

诱生放射性 (induced radioactivity)

也称感生、感应或诱导放射性。是指核爆炸时或核反应堆内核裂变或聚变过程中照射周围环境产生的放射性。简言之, 指由中子的诱导作用而生成的放射性为诱生放射性, 产生的核素即为诱生放射性核素。

在核爆炸或反应堆运转时中子与外界环境和装置的元素起作用产生的诱生放射性核素有: ^3H 、 ^{24}Na 、 ^{60}Zn 、 ^{59}Fe 、 ^{14}C 、 ^{31}Si 、 ^{36}S 、 ^{45}Ca 、 ^{54}Mn 、 $^{57-60}\text{Co}$ 等。

在水下爆炸时, 诱生放射性作用特别大, 海水中主要元素 Na 、 K 、 P 、 Cl 、 Ca 、 Mn 、 S 、 Zn 等的放射性同位素就是由中子的诱导作用产生的, 即为诱生放射性核素。

诱生放射性核素 (induced radioactive nuclide)

见诱生放射性。

范德华力 (Van Der Waals force)

见分子间力

范德华型海水状态方程式 (Van der waals's type of equation of state for seawater) 下述方程:

$$\left(P - \frac{an^2}{V}\right)(a - nb) = nRT$$

与实际气体的范德瓦方程类似, 故称范德瓦型海水状态方程式。式中 P 为海水的压力、 V 为比容、 R 为气体常数, n 为摩尔数, a 和 b 为常数与温度和盐度有

关。

荧光分析 (fluorescence analysis) 把紫外线一类的激发光照射到含有能产生荧光的物质的溶液里, 而使物质分子轨道上的电子激发, 测定被激发的电子再跃迁为基态时所发出的荧光, 就是荧光分析。另外, 使得测成分与荧光试剂反应而使溶液里含有生成的荧光化合物也可以进行荧光分析。荧光的强度与荧光物质的浓度之间有一定的关系, 可作为荧光定量的基础。因此, 由荧光的强度能做定量分析, 从荧光的有无及色调能进行定性分析。

要是 $-NH_2$ 、 $-OH$ 之类供电子取代基加入分子中, 荧光就增强; 如果 $-COOH$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$ 、卤素这样一些亲电子基进入分子时, 荧光就减弱。不具荧光性的化合物换上上述取代基后, 就能使用这种方法。另外, 具有共轭双键的芳香族和杂环有机化合物显示出强烈的荧光。

总二氧化碳 (Total Carbon dioxide) 符号 ΣCO_2 , 它的定义是:

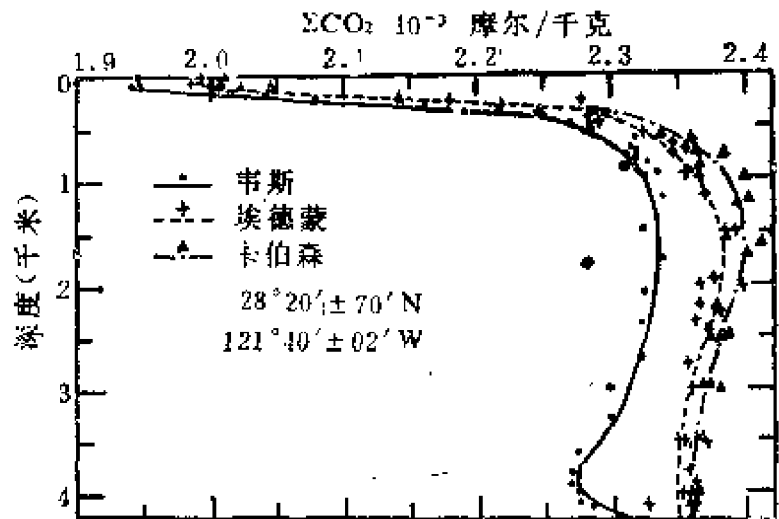
$$\begin{aligned}\Sigma CO_2 &= C_{CO_2(水)} + C_{H_2CO_3} \\ &\quad + C_{HCO_3^-}(\text{总}) \\ &\quad + C_{CO_3^{2-}}(\text{总}) \\ &= C_{CO_2}(\text{总}) + C_{HCO_3^-}(\text{总}) \\ &\quad + C_{CO_3^{2-}}(\text{总})\end{aligned}$$

在大多数大洋水中, 以 $(CO_2(水) + H_2CO_3)$ 的形式存在的无机碳, 不到 1%, 其中 H_2CO_3 浓度仅约为 $CO_2(水)$ 的 0.2%。因此, 也可近似地写成:

$$\begin{aligned}\Sigma CO_2 &= C_{HCO_3^-}(\text{总}) \\ &\quad + C_{CO_3^{2-}}(\text{总})\end{aligned}$$

开阔大洋表层水总二氧化碳的变化幅度为 1.95—2.20 毫摩尔分子/升。

在某些环境中, 总二氧化碳含量出现周日变化, 白天光合作用使 ΣCO_2 减



ΣCO_2 的垂直分布

少, 黑夜生物呼吸过程占优势, ΣCO_2 增加。

ΣCO_2 随深度的变化如图所示。开始随深度而增加, 然后在或多或少变得恒定之前, 随深度而缓慢降低。在南太平洋, ΣCO_2 极大值的深度大致与氧的极小值一致。在北太平洋氧极小值的位置在 ΣCO_2 极大值略微上边一点。在大西洋和加勒比海 100 米深度上, ΣCO_2 约为 2.28 毫摩尔分子/升。在太平洋 1000 米深度上大约为 2.45 毫摩尔分子/升。

ΣCO_2 随深度变化的规律可以解释为: 上层光合作用消耗溶解二氧化碳, 并产生有机物; 腐解的有机物沿水柱降落, 消耗了溶解氧, 放出了 CO_2 , 同时也放出了磷酸盐和其他的营养盐。

在黑海与卡里亚科海沟, 以及近代海洋沉积物的缺氧环境下, 细菌促进有机物与 SO_4^{2-} 的反应, 把 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , 同时产生 H_2S 、 NH_3 和 CO_2 。结果

此类水中 ΣCO_2 高于正常海水20—30倍,可达60毫摩尔分子/千克。

(崔清晨)

总有机碳 (total organic carbon, TOC), 包括水体中所有有机污染物的含碳量, 也是评价水体中需氧有机污染物的一个综合指标。

由于目前应用的五日生化需氧量指标测试时间长, 不能快速反映水体被需氧有机质污染的程度, 所以国外很多实验室都在进行总有机碳和总需氧量(见“总需氧量”)的试验, 以便寻求它们与 BOD_5 的关系, 以实现自动快速测定。

总有机碳(TOC)和总需氧量(TOD)都是化学燃烧氧化反应, 它们的耗氧过程与生化需氧量(BOD)的耗氧过程不同, 而且由于各种水中有机质的成分不同, 生化过程差别也较大, 所以各种水质之间, TOC或TOD与 BOD_5 不存在固定的相关关系。在水质条件基本相同的条件下, BOD_5 与TOC或TOD之间存在一定的相关关系。目前很多国家正在研究各种水质的TOC或TOD与 BOD_5 之间的关系。如日本多摩川河水中 BOD_5 与TOC之间有如下关系式: $\text{BOD}_5 = 1.72\text{TOC} - 1.9$ 。多摩川与荒川等河水中 BOD_5 与TOD之间有如下关系式: $\text{TOD} = 1.34\text{BOD}_5 + 4.7$ 。

因此, 总有机碳也成为水质评价的重要指标。

总有机碳分析法 (method of TOC analysis) 分析海水总有机物中含碳量的方法。结果以毫克碳/升或ppmC表示, 它代表海水中总有机物的含量。

总有机物(TOM)中包括溶解有机物(DOM)和颗粒有机物(POM)。但在分析总有机碳(TOC)的过程中会失去挥发性有机物(VOM)。海水中

TOM的主要部分是DOM。TOC的分析方法也适用于溶解有机碳(DOC)。海水中TOC的含量很低(约为0.5—3.0ppm), 大部分有机物质(80—90%)的分子性质尚未阐明, 又与浓度较高的无机碳酸盐和大量其他的无机盐(25000—35000ppm)共存。这使海水中TOC的测定成为海水分析中的困难项目。

测定TOC(或DOC)的基本原理是使试样中的有机物质氧化, 定量测定氧化产物二氧化碳。关键在于确定氧化的完全性。无法得到能代表海水有机组分的已知含碳量的标准样品, 以核对氧化的效率。

常用的氧化方法有: (1)过硫酸盐湿式氧化法: 海水试样在安瓿中经酸化、鼓泡脱去无机碳后, 加入过硫酸钾, 将安瓿密封于130℃下氧化。此法于1964年提出后一直沿用至今。(2)光化学氧化法: 在氧化剂(过氧化氢或过硫酸盐)存在下用高强度的紫外光照射海水试样, 促使有机物质氧化。此法已用于自动分析系统。(3)干式燃烧法: 海水试样经酸化、脱水后, 残留物在气流中于高温燃烧系统(700—900℃)中氧化。脱水方法有蒸发法、冷冻干燥法和真空脱水法等。通常用非色散的红外分析仪作二氧化碳的检测器, 或根据碱吸收后的电导率变化作测定。

三种氧化方法各有优缺点(见表), 它们测定TOC含量的结果是有差别的: 干式燃烧法>光化学氧化法>过硫酸盐湿式氧化法。造成这种差别的原因还有不同看法。但一般认为过硫酸盐法不能使有机物质完全氧化, 光化学法不能彻底氧化颗粒有机物, 干式燃烧法在脱水过程中将全部失去挥发性有机物。

总溶解糖 (total dissolved saccharide) 以溶解状态存在的各种糖的总和。在海洋化学中通常是指天然海

三种氧化方法的比较

	过硫酸盐氧化法	光化学氧化法	干式燃烧法
1. 氧化的完全性	不完全	不能完全氧化颗粒物	完全
2. 精密度	易变	高	高
3. 空白	高, 难以准确估计	低	决定于预防措施
4. 沾污	易变	低	决定于预防措施
5. 样品制备步骤	多	极少	少
6. 分析自动化	可能	可以	不可能
7. 实时分析	可能	接近实时分析	不能
8. 船上操作	可以	可以	不能
9. 氧化系统的准确 度随时间的 变化	不会	可能, 须监测紫外灯 的效率	不会
10. 挥发性有机碳 的损失	一部分	一部分	全部
11. 设备费用	低	高	低

水试样经0.45微米滤膜过滤后自滤液中测得的糖的总量。为包括各种游离单糖和结合糖的复杂混合物, 一般以结合糖含量较高。通常的浓度范围为200—600微克/升。近岸、高生产力区的表层水中含量较高, 深层水中含量较低。开阔大洋中总溶解糖的分布特征与溶解有机碳相似, 属于溶解有机物质中比较保守的组分。

不同单糖的化学性质很相似, 而不同结合糖的性质却有差异, 但在酸性环境下都能水解为单糖。因此海水中总溶解糖的含量, 可在水解后的试样中用同一方法或同一试剂估测出来。一般以浓硫酸作为水解试剂, 在浓硫酸的作用下, 糖类发生脱水反应, 一般认为形成糠醛和羟甲基糠醛类化合物, 后者与一显色试剂反应形成复杂的有色产物, 用比色法测定。常采用的显色试剂有N-乙基吡嗪、蒽醌、苯酚、L-色氨酸、苔黑酚(即5-甲基苯二酚-1,3)等。以苯酚和蒽醌应用较多。分析程序比较简单,

可在不经脱盐和预浓缩处理的水样中直接分析。但这种比色法存在下述缺点:

(1) 在选定波长下, 不同糖在相同浓度下的吸光度不完全相同。实际测定时通常只采用一种糖(如阿拉伯糖、葡萄糖、蔗糖、木糖等)作标准, 因此测得总糖的含量只是一个不很精确的平均值; 各研究者选用的标准不同, 所得结果很难相互比较; (2) 个别糖在脱水时可能形成不能测出的副产物, 如 γ -吡喃酮和苯的衍生物等; 非糖类物质可能在浓硫酸作用下形成与显色试剂生色的结构; (3) 浓硫酸使海水中黄色有机物质的吸光度增加, 干扰糖的测定; (4) 不能对游离单糖和结合糖的相对含量提供信息。

总需氧量 (total oxygen demand, TOD) 水中有机物除含有碳外, 尚含有氢、氮、硫等元素, 当有机物全部被氧化时, 碳被氧化为二氧化碳, 氢、氮及硫则被氧化为水、一氧化氮、二氧化硫等, 此时需氧量称为总需氧

量

由于目前应用的五日生化需氧量指标测试时间长,不能反映水体被需氧有机质污染的程度,所以国外很多实验室都在进行总需氧量的试验,以便寻求它们与五日生化需氧量的关系,以实现自动快速测定(详见“总有机碳”)。

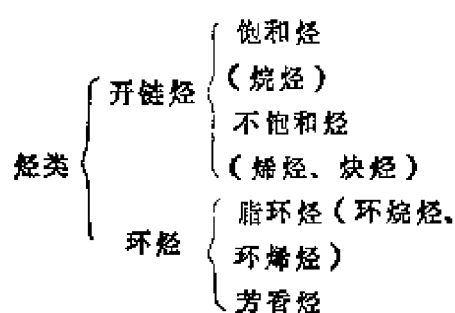
总碱度 (total alkalinity)

见碱度

总碳量 (total carbon, TC)

包括水中有机碳总量(见“总有机碳”)和无机碳总量。有机碳和无机碳对水中溶解氧的变化,一般起着相反的作用。水中大量无机碳以碳酸、重碳酸及其盐类的形式存在,它们分解后产生的 CO_2 ,有加速水面和大气之间气体交换的作用,即促进复氧作用。有机碳则发生生物降解,需消耗溶解氧,促使水中溶解氧含量迅速下降。在有机物质污染的水中,这一作用远比无机碳的影响大得多,对溶解氧的变动常起决定性作用。

烃类 (hydrocarbon) 由碳和氢两种元素组成的化合物,故又称碳氢化合物。种类繁多,按结构和性质可作如下分类:



烃类为石油的基本成分。也是海水中的一种微量有机组分,并存在于海洋生物和海洋沉积物中。普遍情况下的浓度范围为海水1—100微克/升,生物体1—200微克/克(湿重),沉积物1—100微克/克(干重)。海洋中的烃类有

三方面的来源:

(1) 生物合成。海洋生物可经全程合成或由摄取的前身物合成烃类,然后在代谢活动或在生物死亡和分解的过程中释放出来。估计全球海洋初级生产对烃类的合成速度为 10^5 — 10^7 吨/年。陆地植物合成的烃类也有一部分经大气或径流进入海洋。

(2) 地球化学过程。包括海底和近岸陆区的石油渗漏,估计输入速度约为 6×10^5 吨/年。此外,土壤和古代沉积的风化、森林火灾以及海洋沉积中有机物质成岩过程所形成的烃类,也有一部分进入现代海洋环境。

(3) 人类活动的输入。包括在石油开采、运输、加工和使用过程中偶然或随意排放入海的部分。估计输入速度约为 6×10^6 吨/年。

下述几种过程能使烃类自现代海洋环境中离去:光化学或纯化学转化;微生物降解或生物化学转化;进入大气或作为底质沉积而被埋入沉积物中。这些过程的相对重要性与烃类的组成和环境条件有关。

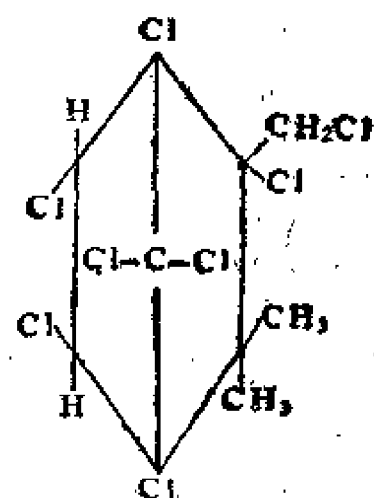
毒杀芬 (toxaphene) 国外商品

名Toxaphene

的音译。为多种多氯代萜烯的混合物,主要成分为八氯萜烯:

一种有机氯杀虫剂。乳白色或淡黄色蜡状固体。熔点范围65—90℃。

比重1.6(27℃),难溶于水,易溶于有机溶剂。挥发性极小。受日光照射或受热



后缓慢分解出氯化氢。碱性或铁化合物的存在能加快分解。用于防治棉花害虫(如棉铃虫、棉蚜虫、大卷叶虫等)、地下害虫和人畜害虫(如白蚁、家蝇、蟑螂等)。可加工成粉剂、可湿性粉剂、乳剂等使用。为海洋环境中检出的一种有机氮污染物。能在海洋生物(如鱼类)中积累。有些国家已禁止使用。

pH玻璃电极 (pH glass electrode) 测定pH最常用的一种指示电极(见工作电极)。其结构如图所示。

它的主要部分是一个玻璃泡,泡的下半部是特殊组成的玻璃薄膜(72% SiO_2 , 22% Na_2O , 6% CaO),在玻璃泡中装有pH值一定的溶液(内参比溶液或内部溶液)。其中插入一根银-氯化银电极作为内参比电极。

内参比电极的电势是恒定的。与被测溶液的pH无关;玻璃电极作为指示电极,其作用主要在玻璃膜上,当玻璃电极浸入待测溶液时,其电极电势 $\varphi_{\text{玻}}$ 只与温度和待测溶液的pH有关:

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi^{\circ}_{\text{玻}} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_{\text{试}}$$

式中 $\varphi^{\circ}_{\text{玻}}$ 对给定的玻璃电极为一常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。使用时为消除因浸入深度不同

而引起的变化,需将玻璃泡完全浸入试液内。

如果pH玻璃电极专门用于测定海水的pH,则最好在不用时也浸在海水中。这样,使用时易于达到平衡,且比较稳定。

勃鲁耶维奇法 (Brujewicz method)

见直接滴定法

封闭体系 (closed system)

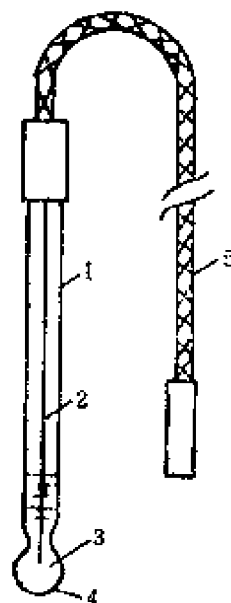
见体系

政府间海事协商组织 (Inter-

Governmental Maritime Consultative Organization, IMCO) 政府间海事协商组织公约由35个国家在联合国海洋会议上拟定,于1948年3月6日在日内瓦开放供签署。这个公约于1953年3月17日在得到21个国家,其中至少有7个轮船总吨数超过100万吨的国家批准后生效。随之建立的政府间海事协商组织就成为联合国的专门机构,简称海事组织。

其宗旨为建立组织机构,以便各国政府在影响国际贸易航运的技术问题上进行合作和情报交流;鼓励在海上安全、航运效率、防止和管制从船上产生的海洋污染等方面普遍采用最切实可行的标准,并处理与这些问题有关的法律问题;鼓励各国政府取消歧视行动和不必要的限制;审议有关航运公司不公正的限制性做法的事项;审议联合国任何机构或专门机构提交给它的有关航运的任何事项。

海事组织还就它的权限范围内的航运事项起草国际公约和协定,召开国际会议。它还行使协商和咨询方面的职能。



- 1——玻璃管
- 2——内参比电极
- 3——内参比溶液 (0.1N HCl)
- 4——玻璃薄膜
- 5——接线0

它的组织机构包括:

大会, 由全体成员国组成, 每两年开会一次。它是政府间海事协商组织的决策机构。

理事会, 由大会选出的18个理事国组成。

海上安全委员会, 建议通过海上安全条例。它由大会选出的16个成员组成。

秘书处, 由秘书长、副秘书长、海上安全委员会秘书和海事组织所需要的工作人员组成。秘书长是C.P. 斯里瓦斯塔瓦(印度)

总部: 设在英国伦敦。

政府间海事协商组织是处理海上石油污染的主管机构。1959年, 从防止海上油污公约一生效, 该组织就不仅承担这个公约的保护者的作用, 而且还负责有搜集和传播石油污染情报的职责。该组织的理事会曾建议, 防止和控制海洋石油污染的工作应从法律及技术两方面进行。

1. 技术方面的工作: 1962年, 政府间海事协商组织召开了防止海洋石油污染的国际会议, 这次会议修订了1954年的防止海洋油污的国际公约, 通过了一些决议, 要求尽可能禁止石油的全部排放, 这又需要相当的技术研究和设备, 为此该组织海上安全委员会于1965年专门设立了石油污染小组委员会, 后来由于除石油以外的其他制剂引起的海洋污染事件的增加, 该机构改名为海洋污染小组委员会。

海洋污染小组委员会经常研究防止和控制海洋污染的科学和技术方法, 该小组委员会草拟了船用油含量测量计和油水分离器的说明书。

2. 法律问题的研究: 为了解决有关的法律问题, 政府间海事协商组织理事会设立了法律委员会, 并责成委员会研

究并采取有关海洋污染的所有法律问题。法律委员会在海洋污染方面所研究的主要问题有: 沿海国采取防污措施的权限, 污染肇事者所承担责任的性质和范围等。

由于法律小组工作的结果, 1969年11月在布鲁塞尔召开的外交会议上通过了两个国际公约: 一个是有关在公海上发生石油污染时进行调停的国际公约, 另一个是有关石油污染损害的个人责任的国际公约。此外, 法律委员会还决定政府间海事组织在法律方面的活动, 扩大到可能由船舶产生的其他污染制剂造成的污染。

3. 1969年海事组织决定于1973年召开国际海洋污染会议, 以便拟定一项国际协定, 限制在海洋环境工作的船舶和设备污染海洋、陆地及空气。1973年在如期举行的这次有79国代表参加的会议上, 通过了《国际防止船舶造成污染公约》。

政府间海洋学委员会 (Inter-governmental Oceanographic Commission, IOC) 又称作国际海洋学委员会, 是联合国教科文组织(见“联合国教育、科学及文化组织”)于1960年下设的分管政府间海洋学的专属机构。

该委员会活动与大洋中的物理、化学和生物过程的科学调查有关。其活动内容分为以下四项: (1) 国际共同性观测的计划和实施; (2) 全球海洋台站网系统的设立; (3) 海洋资料交换, 海洋科学调查结果出版及普及; (4) 有关海洋学, 海洋工程学的教育及研究。

海洋污染的问题也安排在上述四项活动中。通过海洋调查, 有助于确定污染物的途径、归宿和影响以及监测问题。通过提供情报、资料及监测设备的方式, 对各会员国提供援助, 以便鼓励

海洋环境本底生态监测和由人类活动引起的变化研究;并在会员国遭到事故引起的海洋污染威胁时,对该会员国提供必要的援助;此外,还在方法、训练、调查研究和情报服务方面促进各会员国的共同进步,并对有关的国家活动予以帮助。

1969年9月该委员会制订了《海洋探测与研究的长期扩大方案范围综合大纲》,认为“有效的监测方案同样能制止一个海区的污染”。该委员会的长期科学政策和计划问题专家小组建议,海洋环境的全球污染调查应作为一个优先问题而列入扩大方案,并指出,全球调查所获情报应作为大洋海况定期报告的基础。该小组还建议进行协作监测和研究,设立海洋污染实验室网。1971年3月该委员会的事务局和咨询理事会建议,海洋环境中全球污染调查应定为扩大方案中的中心问题,并首先开展海洋污染的区域研究。

鉴于海洋污染的重要性,1971年10月,该委员会把世界海洋污染调查选定为“国际海洋调查十年规划”的重要规划之一。

该委员会在斯德哥尔摩世界环境会议上作出了关于“促进世界海洋环境污染调查计划”的建议,并在1972年举行的政府间海洋学委员会与气象组织的协作会议上提出了实施该计划的要点。

上述活动都促进了七十年代以来国际间合作进行海洋污染调查工作。

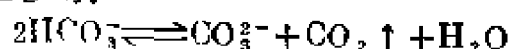
垢 (Scale) 在海水资源利用的一些过程中,从海水中析出沉淀物,它直接粘附在生产设备的一定部位(例如换热面)上,形成厚层,这种附着的沉淀物就叫作垢。

垢可分两种。一种叫软垢,是由 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成的又称碱性垢。

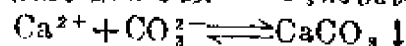
另一种叫硬垢,主要是 CaSO_4 。随同这两种垢共同析出的也许还有其他的盐,以及海水中的悬浮物等。

正常的表层海水,一般对 CaCO_3 来说是饱和的甚至是过饱和的,再加上浓缩作用, CaCO_3 很容易超过其溶度积,此时如果海水中有结晶中心,并且浓缩了的海水与晶核有足够的接触时间, CaCO_3 就要结晶析出。

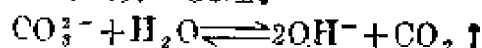
随海水温度的升高,碳酸盐平衡要发生移动:



CO_3^{2-} 浓度增加导致 CaCO_3 的沉淀:



同时还发生另一反应:



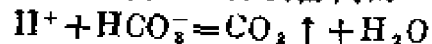
OH^- 浓度增加,就要有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成



在生产实践中发现,温度低于 85°C 时, CaCO_3 是主要的垢,在更高的温度下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 占主要地位。

垢的导热系数很小,致使热效率降低,也不利于操作。实际上它是设计海水脱盐装量的限制因素,它限制了海水可以加热的温度以及浓盐水可能达到的浓度。所以必须设法除垢和防垢。为此必须除去成垢的成分和破坏成垢的条件。

1. 碱垢可以溶于酸,它可用酸性溶液洗去,加酸使海水的 pH 降低到 4,并用惰性气体吹出法除去游离的 CO_2 :



为了防止设备的腐蚀,再用 NaOH 中和至 pH 为 7.5。

2. 添加抑制剂(也叫防垢剂),如添加多聚偏磷酸钠,可与海水中的 Ca^{2+} 发生反应,生成多聚偏磷酸钙而不沉淀。如果与此同时还加入 EDTA 的钠盐(见 EDTA)和分散剂,亦可以防止

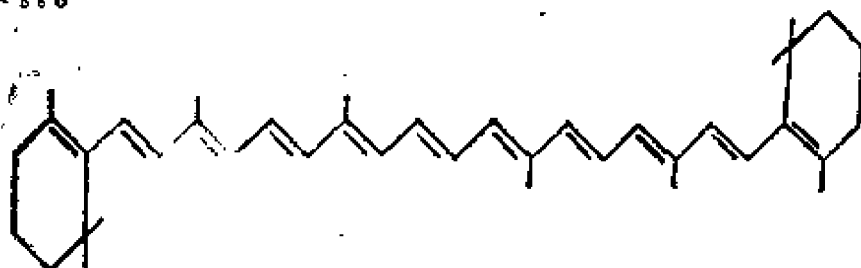
$Mg(OH)_2$ 沉淀。

添加上述抑制剂时,海水温度不宜高于 $95^{\circ}C$ 。因为在更高的温度下,多聚磷酸盐要水解,生成正磷酸盐。

3. 添加晶种,例如加入 $CaSO_4$ 结晶或砂粒等作为结晶中心,这样沉淀选择性地附着在这些微粒上,而不粘附在管壁上便于清除。

胡姆普 (Hump) 海洋沉积物类脂级分中存在的一类用气相色谱法和分子筛法不易分离的混合物。主要由分子量分布和最大值各不相同的多种环烃和支链烃所组成,以环烃占优势。分为宽谱胡姆普和窄谱胡姆普两类。宽谱胡姆普分布于 C_{12} — C_{28} 正链烷烃气相色谱的保留区内,最大值一般在 $n-C_{25}$ — $n-C_{27}$ 处;存在于近代和较古老的海洋沉积物中,主要由石油而来。窄谱胡姆普分布于 C_{17} — C_{28} 正链烷烃气相色谱的保留区内,最大值通常在 $n-C_{22}$ — $n-C_{25}$ 处;主要存在于近岸带、盐沼区、河口区和红树林区的沉积物中,推测为藻类和细菌行嫌气分解的产物。

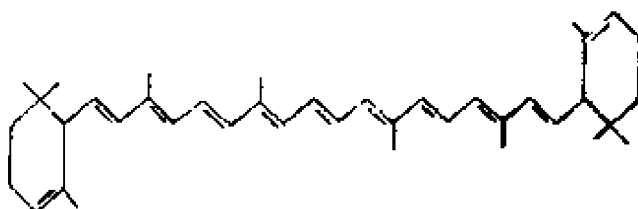
β -胡萝卜素 (β -carotene) $C_{40}H_{56}$ 。



胡萝卜素中最重的一种异构体。为四萜系化合物。有金属光泽的深桔红色晶体。熔点 $183-184^{\circ}C$ (真空管中)难溶于水,易溶于有机溶剂。有生理活性。存在于植物、动物和海洋沉积物中。在缺氧的沉积物中能逐步还原而生成胡萝卜烷。在动物体内能转化为维生素A,故又称为维生素A原。

ϵ, δ -胡萝卜素 (ϵ, δ -carotene)

一种胡萝卜素。分子式 $C_{40}H_{56}$ 。熔点 $198-199^{\circ}C$ 。黄色结晶。易溶于乙醚和石油醚;可溶于乙醇;难溶于甲醇。最大吸收带 $470, 441, 418nm$ (95%乙醇)。最初从舟形藻 (*Navicula tor-*



quatum) 中检出。分布于硅藻、轮藻和某些脊椎动物 (如乌鲂)。绿藻、褐藻和隐藻的某些种也含有。

标记化合物 (labelled Compound)

亦称示踪原子化合物。是指在组成某一化合物的所有元素中有一个或一个以上的元素具有放射性者称为标记化合物。它分为无机和有机两大类。用来制备标记化合物的放射性核素很多,常用的有: ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{131}I 、 ^{35}S 等。制备的方法有:化学合成法、同位素交换法、生物合成法以及热原子法等。

在海水中放射性元素 (或核素) 的存在形态、转移机理及在海藻生物化学研究中常用到各种标记化合物。

NBS pH标准
(NBS pH Standards) 美国国家标准局 (NBS) 推荐七个

参考溶液作为pH标度的原始标准,它们的惯用PaH值 (见pH的惯用活度标度) 列入表中。选这些参考溶液是因为它们易于制备、稳定、具有缓冲能力。

对实验的pH标度来说,除这七个原始标准以外,还建立两个补充标准。一个是 $0.05m$ 的 $KH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ 溶液,它的酸性最强,另一个是饱和的

NBS原始标准 0—30°C的pH值

温度 °C	酒石酸氢 钾(25°C, 饱和)	柠檬酸 二氢钾 (m=0.05)	邻苯二酸 氢钾 (m=0.05)	KH_2PO_4 (m=0.025) Na_2HPO_4 (m=0.025)	KH_2PO_4 (m=0.008695) Na^+HPO_4 (m=0.03043)	硼砂 (m=0.01)	NaHCO_3 (m=0.025) Na_2CO_3 (m=0.025)
0	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317
5	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245
10	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.335	10.179
15	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.332	10.118
20	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.276	10.062
25	3.557	3.776	4.008	6.805	7.413	9.180	10.012
30	3.552	3.768	4.015	6.853	7.400	9.139	9.968

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 它的碱性最强。它们的pH值列于表中。这样, 标准pH值的范围就扩大了。

NBS补充标准 0—30°C的pH值

t/°C	0.05m $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	饱和(25°C) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0	1.666	13.423
5	1.668	13.207
10	1.670	13.003
15	1.672	12.810
20	1.675	12.627
25	1.670	12.454
30	1.683	12.289

标准平均大洋(海)水 (Standard mean Ocean Water) 关于深海水的

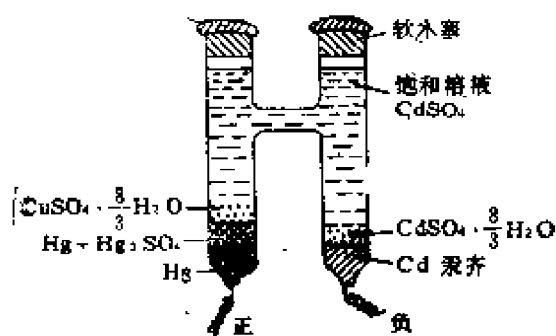
起源问题, 早期物理海洋学家用温度-盐度关系图鉴别水型, 以确定深海水的起源。由于温度受到其他因素的影响, 用温度-盐度关系图确定深海水源就会产生较大的误差, 故需要用另一种参数以代替温-盐图中的温度这个参数。

已发现, 稳定同位素 ^{18}O 可代替温度这个参数。因此, 把大洋水的 ^{18}O 含量与盐度一起用作次表层水团来源的指示剂。在使用 ^{18}O 研究深海水起源中, 引入了标准平均大洋水(缩写为SMOW)这个术语。所谓标准平均大洋水就是用所研究的水样中的 ^{18}O 含量与合适的标准水样中的 ^{18}O 含量之差表示它们的测量结果。对于 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值来说, 这种标准海水就称为标准平均大洋水。水样中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值之差用同此标准的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值之差的千分偏差表示。这一千分偏差, 即所谓 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 系由水样和标准的同位素比值按下式计算而得:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{水样}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

例如,由标准平均大洋水所蒸发出来的水汽,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值等于-8‰;即相对标准平均大洋水来说,其 ^{18}O 含量减少了0.8‰。上式的 $\delta^{18}\text{O}$ 也就是同位素偏差值(见“同位素偏差值”词条)。

标准电池 (standard cell) 一种化学原电池,结构如图所示。由于其电动势比较稳定、复现性好,长期以来在



国际上用作电压标准。根据电池中硫酸镉溶液的情况,分饱和式和不饱和式两种。在20℃时,饱和式的电动势应在1.01855—1.01868伏特范围内;不饱和式的电动势应在1.01860—1.01960伏特范围内。前者特点是:电动势稳定、温度系数(温度对电动势变化)较大;后者则相反。一般供工业和实验室用。

标准电极电势 (standard potential)

见能斯特公式

标准状态 (standard state)

在化学热力学中为了便于计算各种物系的热力学函数而适当规定的某些参考态。例如对于由气体组成的物系,规定1大气压下理想气体的状态为其标准状态。这是一个假想的状态,此标准状态是这样选取的,即在每种温度下,其逸度(见逸度)都等于1。对于液体或固体来说,其标准状态就是处于任意压力

和温度下的纯液体或纯固体的状态。在此标准状态下其活度为1。对溶液中含量最多的组分,即溶剂(例如海水中的水)几乎总是采用这个标准态。对溶液中的溶质来说,则采用一个假想的状态为其标准状态。这个假想的状态就是在任意温度、压力下该溶质的浓度为1,且为理想溶液[即服从亨利定律(见亨利定律)]的状态。

标准采样深度 (standard sampling depths) 在现场工作中,海洋分析化学家都知道这样一个事实,即海水中溶解态或分散态的组分由于物理、生物、地质、化学过程而随地点、深度和时间变化。另一方面,用船采的样品却应当尽可能代表某一水体或某一地理位置的状况。而瞬时描述各化学性质的空间分布特征的理想解决办法,只能是在准同步观测的条件下,取狭窄空间的样品加以近似,因此采样深度有着十分重要的意义。

1936年国际海洋物理科学协会(IAPSO)推荐了所谓标准深度(见表)。

推荐的标准深度(米)

0	300	2000
10	400	2500
20	500	3000
30	600	4000
50	(700)	5000
75		
100	800	6000
150	1000	7000
200	1200	等
(250)	1500	

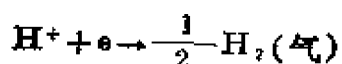
在实际工作中, 由于钢丝绳偏角、船只偏航以及因船只漂移和海流作用使钢丝绳弯曲畸变, 推荐的深度只能是近似的。在海洋数据中心的数据处理程序中, 是将垂直分布曲线内推到标准深度的。一般采用双曲线内推法。

从许多方面看都可以认为采用标准深度法是合理的, 但当考虑到各个样品的有效性和代表性时, 它又可能是不大令人满意的。

参看其他保守参数的记录如温、盐剖面记录, 就可以使保守组分采样的适宜深度选得最好。若要获得非保守组分的垂直分布资料, 象氧分压这样的记录就能使人们了解影响这些组分分布的生物学过程。因此, 采样深度的选择也将根据氧的记录。要是得不到这种选择采样深度的资料, 则必定要根据海洋化学家的直觉和知识来选择深度, 或者采用有其缺欠的标准深度。但应当提出的是, 采样地点和深度的选择实际上不仅取决于化学家的要求, 而且也取决于水文学家、生物学家等的要求, 因为许多情况下化学家必须和别的小组共同使用一个水样。

显然, 要想研究诸如近底层的梯度变化, 氧最小层的化学或者不连续层的状况等特殊问题, 按标准深度采样是徒劳的。

标准氢电极 (standard hydrogen electrode) 现在国际上采用的标准氢电极, 是把镀铂的铂片(用电镀法在铂片上镀一层铂黑)插入含有氢离子的溶液中, 并不断地用氢气冲打到铂片上。电极反应如下:



在一定温度下, 如果氢离子的活度等于 1, 氢气在气相中的分压为 1 大气

压, 则这样的氢电极就定为标准氢电极, 其电极电势规定为零。

标准海水 (standard sea water) 采自大洋并经过滤和处理后封装在玻璃安瓿中, 其氯度经准确测定的海水。标准海水是国际测定海水氯度(见氯度)和盐度(见盐度)的统一标准。国际标准海水由英国的国际海洋物理科学协会标准海水服务处负责制备并供应世界各国。其氯度值接近 19.374, 准确到 0.001 个氯度单位。

装标准海水的安瓿上, 以前只标有氯度值, 在采用 1978 年实用盐度以后还标有 K_{ts} 值(见 1978 年实用盐度)。P 批号国际标准海水(盐度约等于 35), 用于盐度计的校准, 但有时盐度计可能在不同盐度时出现非线性误差, 为此又提供了低盐标准, 即 L 批号标准海水(盐度约等于 30)也用于校正盐度计。

为了使用上方便, 许多国家如苏联、日本都根据国际标准海水, 制备本国的副标准海水。我国的副标准海水由山东海洋学院生产。

标准海水服务处 (standard sea water service) 一个负责向世界各国海洋研究机构供应国际标准海水的单位。丹麦海洋学家 M. 克努森是标准海水服务处的奠基人。1899 年在斯德哥尔摩召开预备会议, 以筹建国际海洋考察理事会。克努森向会议提出成立“制作标准海水的国际研究所”的建议。但没有被会议全部采纳。会议采纳了挪威代表 F. 南森的建议, 即成立一个与国际海洋考察理事会中心局有关的中心实验室, 就海洋水文、生物研究的一般性问题开展一系列重要的实验, 同时负责提供标准海水。此中心实验室后来建在奥斯陆, 1902 年开始工作, 就是标准海水服务处的前身。

远在斯德哥尔摩会议之前, 克努森

就已为丹麦海洋工作者制备了五批标准海水。中心实验室开始工作之前,仍请克努森提供标准海水。中心实验室开始工作以后,仍用克努森的64批标准海水标定。1908年南森辞去中心实验室主任以后,工作由克努森接替。于是,制备标准海水的工作由奥斯陆转移到哥本哈根。此后克努森任海水服务处的经理40多年,直到他1949年逝世的前夕为止。

虽然1974年以前标准海水服务处的工作一直都在丹麦进行,但其工作地点曾经过几次变动。

克努森逝世之后,根据国际海洋物理协会的要求,由H.汤姆森继任负责管理该项工作。D.赫尔曼则继续制备并分析标准海水。汤姆森于1959年辞去这项工作。从1960开始,根据汤姆森的推荐由赫尔曼全面负责标准海水服务处的工作。

从1974年起由赫尔曼推荐英国F.

卡尔金博士担任了标准海水服务处的经理。于是标准海水服务处的设备及库存品从丹麦水产研究所运至英国的海洋科学研究所(在沃姆利)。1975年重新开始生产标准海水至今。因此传统的哥本哈根标准海水也称之为沃姆利标准海水。

数十年来标准海水的年需要量不断增加,目前已达20 000安瓿。

标准偏差 (standard deviation) 见误差。

标准氯化钾溶液比电导 (conductivity of standard potassium chloride solutions) 一些特定浓度的高纯氯化钾溶液,其比电导已经准确测定,这些溶液的比电导就作为其他电解质溶液比电导测定的通用标准。目前大家公认的是G.琼斯等对一些氯化钾溶液比电导的测定结果(见表)。海水的绝对电导率的测定也以这些溶液的电导

溶液浓度(真空中) 克KCl/1000克溶液		比 电 导 1/国际欧姆·厘米		
1D*	71.1352	0°C	18°C	25°C
		0.06617 ₈	0.09783 ₂	0.11134 ₁
0.1D	7.41913	0°C	18°C	25°C
		0.007137 ₉	0.011166 ₇	0.012858 ₀
0.01D	0.745263	0°C	18°C	25°C
		0.0007736 ₁	0.0012205 ₁	0.001408 ₇

*D原来表示一立方分米溶液中KCl的摩尔数,后来琼斯等以质量摩尔浓度表示相应的KCl浓度,但仍保留D的名称。

率作为标准(见海水比电导)。

近代定义海水的实用盐度时又采用了氯化钾溶液作为海水实用盐标的永久参考点,其浓度为每千克氯化钾溶液中

含32.4356克KCl。人们之所以选择氯化钾溶液作为电导测量的标准溶液,是因为氯化钾的性质稳定,容易纯化;采用质量摩尔浓度为浓度单位则可使这种

标准与今后原子量的更动无关,同时可以精确的复现这一标准。

标准溶液 (standard solution) 浓度已准确测知的溶液。化学分析中进行容量分析或比色分析时,均需此种溶液作计算标准。在容量分析中常以此作为滴定液,由其用去的体积计算被滴定液中某成分的含量。

标准源 (standard source) 在核物理、放射化学、生物化学、海洋学、医学、地质学及工农业部门中,经常需要用一些放射性活度(强度)已知的放射源,作为同类型放射源的基标。这些可作为基准的放射源,称为标准源。把未知活度(强度)的放射源拿来和标准源比较,通过测量,就可简便而准确地得到待测源的活度(强度)。一般要求标准源的活度(强度)比较稳定,活度测量的准确度比较高。

相 (phase) 具有相同成分及相同物理、化学性质的均匀物质部分。各相之间须有明显可分的界面。例如空气是一个相;水和冰是两个相;水、冰和蒸气是三个相;两块晶形相同的硫黄是一个相,两块晶形不同的硫黄(如斜方晶形和单斜晶形)则是两个相。

相图 (phase diagram) 不论物系是单组分或多组分,当有多相存在而达到平衡时,各相间的相互转换、旧相的消失或新相的产生,均与温度、压力或相中组分浓度等有着密切的关系。在平面上用点、线、面(有时为立体模型在平面上的投影或立体模型与平面截交的结果)来表达这种平衡关系的图称为相图。

水盐体系的相图在海水资源化学中应用很广。

相律 (phase rule) 在一般情况下,对已达平衡的物系来说,其组分

数 c (见组分)、相数 p 与自由度 F 之间的关系为

$$F = c - p + 2$$

阐明此关系的定律称为相律。此关系式表明,可在一定范围内改变 F 个变量(指温度、压力和各相的组成)而不导致相数的变化。它在研究多相平衡中起着一定的指导作用,在海水资源利用方面有广泛的应用。

查理定律 (Charles' law)

法国物理学家J.A.C.查理1787年根据实验得到了气体的体积与温度之间的关系,即在一定的压力下,一定量的气体的体积 V 与绝对温度 T 成正比,数学表示为

$$V = c'T$$

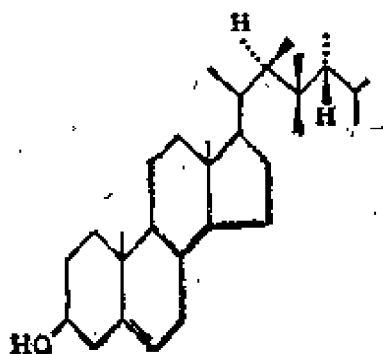
$$\text{或写成 } V_1 = \frac{V_2}{T_2} T_1$$

式中 c' 在定压下当气体量一定时是一个常数; V_1 和 V_2 分别表示绝对温度分别为 T_1 和 T_2 时的体积。

大多数气体在室温,压力与大气压力相差不大的情况下,都能很准确地符合于这一定律。

柳珊瑚甾醇 (gorgosterol)

一种甾醇。分子式 $C_{31}H_{52}O$ 。熔点 $184-185^\circ\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} -45^\circ$ 。化学结构为(22R,



23R, 24R)-22, 23-亚甲基-23, 24-二甲基胆甾-5-烯-3 β -醇。存在于柳珊瑚 (*plexaura flammosa*, *Gorgonia Ventilina*)、群海葵 (*palythoa tuberculosa*) 和某些动物内生小黄藻。

挥发性污染物 (volatile pollutants) 沿岸水可能由于城市排出的废水等而遭到污染, 使其含有一定数量的氨、亚硝酸、氰酸、硫化氢、醇类、酚类、有机酸、有机碱和脂类等。当用蒸馏法由这种海水生产淡水时, 尽管它们的数量很少, 但都能挥发而进入淡水中, 因此上述物质称为挥发性污染物。

如果海水中有挥发性污染物, 那么在海水淡化过程中必须预处理 (见海水预处理) 将其除去。

挥发性有机碳 (volatile organic carbon) 简称VOC。一般指海水有机物质中容易挥发的部分。在海水中的含量或所包括的化合物范围, 要根据分离或分析时的操作条件来决定。通常指蒸气压较高、分子量较低或难溶于水而容易气提出来的有机化合物, 包括在自然条件下能自海洋表面蒸发的一些有机组分。在海洋环境中检出的低分子量烃 (C_1-C_6 烃)、轻质卤代烃 (如四氯化碳、氯仿、甲基溴、甲基碘、三氯乙烯和氟氯甲烷等)、低级醛、酮 (如丙酮、丁醛、丁酮) 和低碳硫化物 (如甲硫醚、二硫化碳) 等, 均属挥发性有机化合物的范畴。对这些化合物的鉴定, 可用液-液萃取法、气提法、蒸馏法等自海水中作预浓缩分离, 用气相色谱法分析。

VOC有时是指测定海水中溶解有机碳 (DOC) 或总有机碳 (TOC) 的过程中所丢失的部分。测定DOC或TOC时须在氧化处理之前从试样中除去无机碳酸盐。湿式氧化法是使试样酸化, 并通入

惰性气体鼓泡以驱除二氧化碳, 在此过程中将造成VOC的丢失。干式燃烧法则是使经酸化处理的海水试样脱水, 无机碳在脱水过程中自发逃逸, 此时VOC将一道失去。因此所失去的有机碳的数量或比例, 将与鼓泡或脱水的条件有关。在脱水过程中, 蒸气压比水大或与水相当的全部有机化合物都将失去; 而鼓泡所致的损失则比较少。

一种测定海水中VOC含量的方法叫动态液上法。使氮气流连续通过加热至60—80℃的海水试样, 气流依次进入填有Tenax GC (即2, 6-二苯基氧化次苯的多孔聚合物) 的捕集器和U型不锈钢冷阱 (−78℃), 气提出来的有机物在此处被捕集, 经20小时后加热解吸, 在氧气流下进入高温燃烧管燃烧, 用红外气体分析仪测定燃烧产物二氧化碳。用这种方法测得大洋水中VOC的浓度范围为15—80微克碳/升, 占TOC的2—6%, 约与可挥发性有机碳的含量相当。

海水中的VOC来自海洋生物的合成、陆地天然物和污染物的输入。主要去向包括生物学利用、光化学分解、蒸发作用、上升气泡的气提作用等。海-空迁移过程对海水中VOC的收支有重要作用。

指示电极 (indicator electrode)

见工作电极

指示剂 (indicator) 一类化学试剂, 能由于某种化合物的存在, 或者由于介质特性 (如酸碱性、氧化还原电势等) 的改变而变换自己的颜色。指示剂在化学分析中, 除一般作为指示终点外, 有时也直接用以检验溶液的pH值或气体中某种有害、有毒物质的存在。

pH指示剂 (pH indicator) 在溶液中某pH范围内变色的物质称为pH

指示剂。通常指示剂大多为有机色素。例如, 甲基橙的变色范围在pH3.1—4.4, 溶液的pH小于3.1时呈红色, pH大于4.4时呈黄色; 而酚酞的变色范围在pH8.2—10.0, 溶液的pH小于8.2时为无色, pH大于10.0时为红色。把适当的指示剂加入溶液, 由所观察到的颜色就能决定溶液的pH。这些指示剂在酸性范围与碱性范围是具有不同结构和不同颜色的互变异构体。

一般不能用一个指示剂来指示pH 0—14这样广阔的范围。表中列出了常用指示剂的颜色及有效范围。为了测定较大范围的pH, 已有万用指示剂出售。由甲基红、 α -萘酚、百里酚酞、酚酞、溴百里酚蓝等组成, 其各个pH的颜色如表所示。

指标种 (index species) 可以用作指示环境污染水平的生物。

海洋生物是海洋污染的直接受害者。海洋污染往往造成大量生物的死亡。然而, 有些生物在污染环境中仍能生存并繁殖起来, 为人们提供了一种监测海洋污染的新方法——生物指标。

目前, 世界各国比较公认的海洋“指标生物”, 应首推多毛类动物的小头虫。它分布于整个日本沿岸海域。如果它的密度大, 数量多, 便可说明海域的有机物污染严重。现在, 人们已经找到许多监测海洋污染的指标生物。例如, 生活在离岸稍远, 几乎不受淡水影响的海区的多毛类动物——羽鳃稚虫, 就是监测海洋有机物污染的比较理想的“指标种”。牡蛎不仅是海洋的铜(或锌)污染的独特指标种类, 而且它有既能高度浓缩海水中的滴滴涕, 又能在污染减轻时把滴滴涕逐渐排出体外的特殊能力, 这种特征也可用于监测海洋的有机氯农药污染。

再以海洋的放射性污染为例。有些

指示剂的颜色及有效范围

指示剂	酸性色	碱性色	pH范围
百里酚蓝	红	黄	1.2—2.8
甲基橙	红	黄	3.1—4.4
溴酚蓝	黄	蓝	3.0—4.6
甲基红	红	黄	4.2—6.3
氯酚红	黄	红	4.8—6.4
溴甲酚紫	黄	紫	5.2—6.8
溴-百里酚蓝	黄	蓝	6.0—7.6
中性红	黄	红	6.8—8.4
甲酚红	黄	红	7.2—8.8
百里酚蓝	黄	紫	8.0—9.6
酚酞	无	红	8.3—10.0
百里酚酞	无	蓝	9.2—10.6

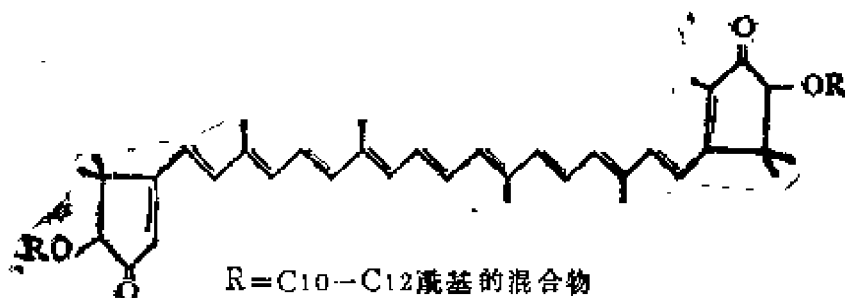
万用指示剂的pH与颜色的关系

pH		4	5	6
颜色		红	橙—红	黄
7	8	9	10	11
绿—黄	绿	蓝—绿	蓝—紫	红—紫

生物能从海水中高度浓集放射性核素。尽管某种核素在海水中浓度很低, 但在这种生物中往往达到可检出的水平。这样, 测定生物指标种中的核素比测定海水中的, 容易得多。如贻贝就可作为监测钴-60 (^{60}Co) 的指标种。

指 海藻红素 (actinioerythrin)

一种去甲基类胡萝卜素。分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_4$, 紫色结晶。熔点 85°C (91°C)。可溶于石油醚、二硫化碳、氯仿和吡啶; 难溶于乙醇。最大吸收带 574, 533, 495nm (二硫化碳) 及 534, 497, 470nm (石油醚)。绝对构型尚未确定。最初从等指海藻 (*Actinia equina*) 中发现, 以蛋白质复合物形式存在。也存在于其他海藻中。



欧洲电极电势符号惯例 (European convention)

见电极电势符号惯例

耐药中浓度 (median tolerance limit, MTL) 使供试动物中 50% 在 24 小时或 48 小时内中毒死亡的污染物质浓度。属于生物测试 (见“生物测试”) 中表示污染物质对鱼贝类急性毒性测试的一种常用指标。

它与生物半致死浓度 LC_{50} (见“半致死浓度”) 的差别主要在于, 它限定了时间因素为 24 小时或 48 小时, 即可以在一、两天的较短时间内见到效应结果的指标浓度。

对鱼、虾、贝类的容许水质, 多半采用 48 小时耐药中浓度的 1/10。

残余电流 (residual current)

作极谱分析时, 虽然外加电压未达到被测物质的分解电压 (见分解电压), 但仍有微小的电流通过电池, 这就是残余电流。它的产生原因有二, 一是待测溶液中存在微量易在滴汞电极上还原的杂质。例如溶液中的溶解氧或微量金属离子等。另一原因是有电容电流 (见电容电流) 的存在。

进行极谱分析时, 必须考虑对残余电流作出校正。

哈内德系数 (Harned's rule coefficients)

见哈内德规则

哈内德规则 (Harned's rule)

两电解质 A 和 B 的水溶液在恒定的离子强度下混合, 某一给定溶质 A 对混合过程的过量自由能 $\Delta G_{\text{混}}^{\text{过}}$ (见过量函数) 的贡献, 与 $\ln(\gamma_A(m)/\gamma_A(o))$ 成正比, 式中 $\gamma_A(o)$ 和 $\gamma_A(m)$ 是在与混合物总离子强度相同的条件下, 纯溶液和混合物中组分 A 的活度系数。H. S. 哈内德等人由三元普通离子混合物的广泛研究导出, 这一对数值是溶液组成的简单函数:

$$\log[\gamma_A(m)/\gamma_A(o)] = -\alpha_{12}I_B + \xi_{12}I_B^2$$

$$\log[\gamma_B(m)/\gamma_B(o)] = -\alpha_{34}I_A + \xi_{12}I_A^2$$

式中 I_A 和 I_B 是混合物 A 和 B 的离子强度分数, 系数 α 和 ξ 与每一盐对的特性有关, 为温度、压力和离子强度的函数。

在大多数情况下, 只有线性项才有意义, α 和 ξ 叫哈内德系数。

上式中各参数的变化有一定的限制条件。上述公式扩展到多组分体系则为

$$\log[\gamma_A(m)/\gamma_A(o)] = \sum_N (-\alpha_{1N}I_N + \xi_{1N}I_N^2)$$

H. W. 哈德 (Hildebrand wolf Harvey 1887—1970) 英国海洋化学家, 海洋生物化学家。生于伦敦, 1906—1911 年在剑桥大学学习, 毕业。1921

—1958年期间在海洋生物协会、普利茅斯实验室工作。1945年选为英国皇家学会会员。1953年获美国A. 阿加西斯纪念奖章。与W. R. G. 阿特金斯、阿姆斯特朗、I. H. N. 库珀等学者长年以英吉利海峡为中心进行了海洋化学研究。1921—1932年期间连续发表“英吉利海峡的海洋物理”方面的论文。1926年哈维进行了硝酸盐定量法的探索研究。1928年发表了“海水生物化学和物理”这一经典名著。1933年发表了“硅藻生长速度”的研究成果。1935年与其他学者共同发表了“浮游生物生产及其管理”一书, 1945年发表“海洋化学与生物学的最新进展”, 1957年发表“海水化学与丰度”, 后两书被翻译成多国文字出版, 对海洋化学与海洋生产力研究作出了重要贡献。他不仅是位著名的学者, 还是一位出色的木雕家, 机械师和艺术家。

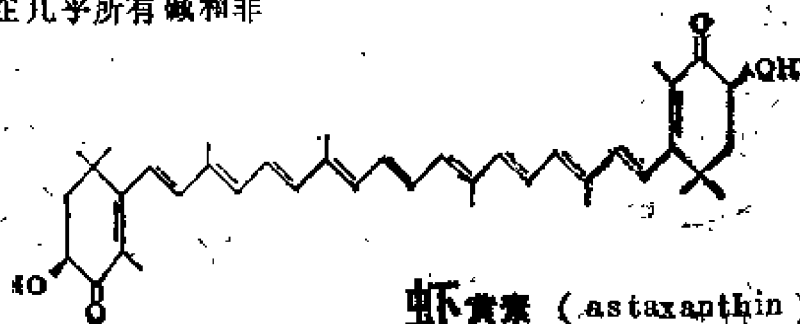
哈斯特合金 (Hastelloy) 亦称哈斯特劳依或哈氏合金。是一类抗蚀性很好的镍钼系合金。在几乎所有碱和非氧化性酸中都具有较高的稳定性, 并且还具有较高的机械强度以及良好的焊接、浇铸和切削加工性能。在海洋环境中应用

最多的是哈斯特合金C (含57%镍、16%钼、17%钨和10%的铁、钴、铜等)。在海洋大气带可以长期保持镜面光泽。在高温、高流速和静止海水中, 以及其他海洋环境中几乎都不会腐蚀。是仅次于钛的优质合金材料。哈斯特合金C在热海水中, 因焊接处生成碳化物而可能发生晶间腐蚀 (见晶间腐蚀)。哈斯特

合金C276含碳量低于0.02%以下, 所以一般不发生焊接处的晶间腐蚀。

界面 (interface) 即两相间的接触表面。有固-固、液-液、固-气、固-液和液-气界面等多种类型。对于海洋体系, 包括海洋表面与大气接触的海-空或水-气界面, 海水与底沉积接触的海水-沉积物界面, 海洋与陆地交界的海水-陆地界面, 水柱中的海水-生物体界面和海水-悬浮物界面等。研究这些非均相体系中异相界面间的化学和物理现象的科学叫界面化学, 又称表面化学。主要研究表面能、表面张力、吸附现象、催化作用和电动现象等。实际应用很多。例如色谱分离、萃取、离子交换、接触催化、泡沫浮选等的原理和方法都可用表面化学来阐明。在分析化学、化学工艺、海洋化学资源利用以及其他科学研究等方面都有实际应用。

海洋界面化学是近代海洋化学研究的重要内容之一。



虾青素 (astaxanthin) 又称虾黄质。一类胡萝卜素。分子式 $C_{40}H_{52}O_4$ 。熔点 216°C 。最初从龙虾 *Astacus gammarus* 壳中分得。广泛分布于甲壳动物和腔肠动物 (如海参 *Holothuria leucospilota* 和刺参 *Stichopus japonicus* 性腺)。在动物体内通常以其二酯 (如软脂酸酯) 或蛋白质结合态存在。可被空气氧化生成虾红素。

骨痛病 (itai-itai disease)

一种由于慢性镉中毒引起的著名公害病。长期食用被镉严重污染的海产品是产生骨痛病的主要原因。

早在1910年,日本富山县一带发现了一种病因不明的奇怪地方病。患者大多是月经停止后的多产妇女。症状是全身疼痛难忍,大腿痉挛,走起路来左右摇摆,骨骼老化或畸形,甚至轻微碰撞也会引起骨折。由于患者经常“哎唷-哎唷”地喊叫,当地居民称这种病为“哎唷-哎唷病”,即骨痛病。

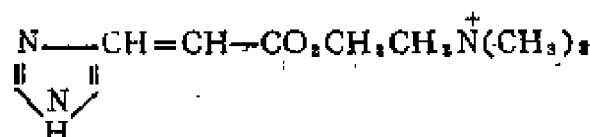
调查发现,当时的发病区均在本州岛日本海沿岸中部的神通河中下游地区。但是病因不明,医学界长期争论不休。有的认为是一种营养疾病,给患者口服维生素D,但病情并未好转。从1967年至1971年,日本已有28人被骨痛病折磨而死。

1961年日本成立了“奇怪地方病控制委员会”和“骨痛病研究委员会”,专门研究骨痛病的病因及其控制。直到1968年,才正式查明这种危害日本人民达50年之久的骨痛病是镉中毒引起的。并弄清了食用被镉污染的水、食物和海产品是造成骨痛病的主要原因。研究表明,镉一旦被摄入人体后,便在肾脏和骨骼中积蓄。当浓度达到一定程度时,就能引起肾功能失调,并逐步发展为骨痛病。

目前,海洋的镉污染已引起各国的普遍重视。除日本外,英国的阿冯默思沿岸,美国的加利福尼亚沿岸海区,镉的污染也比较严重。海洋生物对镉有富集作用。研究发现,鱼、贝类及海洋哺乳动物的内脏中,镉的含量比较高。由

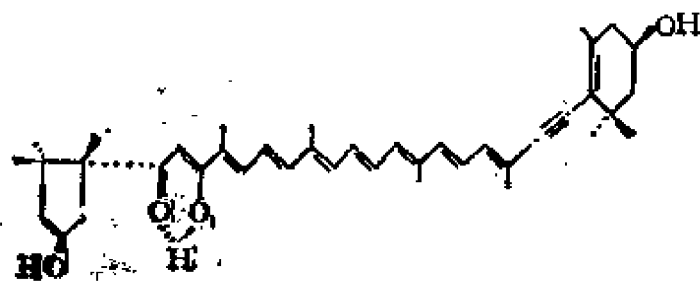
于镉污染影响人类健康,因此生产和使用含镉物的单位和部门,排出废水的含镉量必须严格控制在国家规定的标准以下。

骨螺毒素 (murexine) 又称骨螺紫毒素。



一种胆碱酯类化合物,3-(4-咪唑基)丙烯酸胆碱或尿狗酰胆碱。晶体,熔点221—222°C(分解)。最初(1948年)从茎骨螺(*Murex trunculus*)鳃下腺中以其苦味酸盐结晶分离得到。广泛分布于骨螺科软体动物,如枝骨螺(*M. brunbaris*)、微红骨螺(*M. fulvescens*)、牡蛎钻(*Urosalpinx cinerea*)、石荔枝螺(*Thais lapillus*)和*Tritonalia erinaceau*等。显示尼可丁的生理作用,对试验小鼠产生肌肉和呼吸麻痹。临床上曾试验作为肌肉弛缓剂,缺点是持续时间较短。

貽贝黄素 (Mytiloxanthin)



一种类胡萝卜素。分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_4$ 。熔点140—144°C。最大吸收带500nm(二硫化碳)。1940年首次从貽贝(*Mytilus californianus*, *M. edulis*)分离得到。貽贝特有的一种色素。

临界孔蚀电势 (critical pit-

ting potential) 亦称击破电势。在恒电势阳极极化过程中, 钝化金属与合金 (见金属钝化) 开始产生孔蚀 (见小孔腐蚀) 的电势。在含有大量氯离子的海水中, 孔蚀是各种钝化金属的主要腐蚀形态 (见腐蚀形态)。临界孔蚀电势越正, 金属耐孔蚀性能越好; 反之则越容易发生孔蚀。因此常用临界孔蚀电势来评价这些金属材料在海水中的耐孔蚀性能。测定临界孔蚀电势的常用方法有恒电势极化曲线法和动电势极化曲线法。临界孔蚀电势对应于阳极极化曲线上的电流突跃处。不同方法和试验条件所测得的临界孔蚀电势往往有些差别, 实际工作中应当采用相同方法和试验条件进行对比性测试。

食物链 (food chain) 一切生物为了维持生命都必须从外界摄取能量和营养, 以这种能量和营养为联系而形成的各种生物之间的链索称为食物链。彼此交错的食物链构成食物网。

达尔文在1859年最先发现各科生物之间存在着食物联系。C. 埃尔芬在1927年首先使用了食物链这个词。由植物或无生命的有机体开始, 经过不同的食物类型彼此间发生联系, 因而在群体内甲食乙, 乙食丙, 形成甲→乙→丙这样的链锁关系。如水体中的绿色植物 (如藻类) 为草食动物 (如甲壳类) 所食, 食草动物又被肉食动物 (如鱼类) 所食, 从而把能量和营养逐级地传递下去, 构成食物链。食物链上的每一个环节 (藻类、甲壳类、鱼类) 称为营养级。L. B. 斯洛博金在1961年依据能量的保存状况, 提出食物链最多不超过7个营养级。

食物链对环境有十分重要的影响。有害人体健康和生物生存的毒物会通过食物链扩散开来, 扩大其危害范围。例

如: 生活在北极的白熊和南极的企鹅, 都能从其体内检出DDT。DDT之所以能传到远离人类现代生产活动的地方, 除了DDT以气溶胶的形式由大气传播外, 食物链也是一个重要的传递途径。

生物还可以在食物链上通过生物放大作用, 逐级浓缩有毒物质, 达到致死剂量, 危害人类。如水俣病、痛痛病等公害病, 就是通过有关的食物链引起的。

研究有毒物质在食物链中的迁移转化规律, 对防止有毒物质的扩散, 减轻环境污染以及利用生物净化环境等均可提供重要的科学依据。

研究食物链的组成及其数量的调节对维护生态平衡具有重要作用。如滥加扑杀某类动物, 就会影响这类动物所在环境的食物链, 破坏自然界的平衡和协调, 导致该地区的生物群落的改变, 使生态系统失去平衡。

食盐 (common salt) 主要成份为NaCl。可由海水、湖水、地下浓盐水提取。世界大洋中食盐总量约为 4×10^4 亿吨。

我国从海水生产食盐的历史悠久, 据记载, 相传帝尧时 (约于公元前4000多年) 夙沙氏教民煮海水为盐。从福建发掘出土的古物中有熬盐工具, 证明仰韶时期 (约于公元前2000—3000年) 当地已用海水煮盐, 现在由海水生产食盐已遍布世界各地, 大约有60个国家以工业规模生产海盐, 往另外30个国家也小量地生产。实际上, 拥有海岸的每一个国家过去和现在都在生产食盐。

目前从海水中生产食盐的方法有三种: 太阳能蒸发法 (见太阳能蒸发法)、电渗析法 (见电渗析法) 和冷冻法 (见冷冻法)。

食盐是日常生活中不可缺少的用品, 但用于食物的仅仅是一小部份。用

量最大的还是在化学工业方面。凡是化学工业中用到钠或氯的产品,绝大多数都取之于食盐,这主要是由于食盐成本低,并且容易得到。在肥皂工业、染料工业、矿业、钢铁工业、皮革业和陶瓷业等方面,也都用到食盐。此外在农业和医学上食盐也有很大用途。

钪 (scandium) 一种微量元素。它在海水中的主要存在形式是 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。其化学性质和镧系元素相似。钪、铈、镧系元素合称稀土元素。它在海水中的垂直分布是深层的浓度略高于表层。太平洋东北部300米层以上海水含钪平均为 8 ± 3 皮摩尔/千克,深于1000米时浓度增大到 18 ± 5 皮摩尔/千克。在马尾藻海的一个站,500米层以上的所有水样,其平均浓度是 14 ± 5 皮摩尔/千克,而深于1000米的水样,其平均值为 20 ± 4 皮摩尔/千克。

钪在海水中的逗留时间大约是2200年。

铈 (Holmium)

见“镧系元素”。

钚 (Pu) (plutonium) 一种放射性元素,化学符号Pu,原子序数94,活泼的银色金属。钚的同位素有16种之多,几乎都是人工生产的,只有在沥青铀矿和独居石矿中含有极微量的 ^{239}Pu ,在沥青铀矿中铀与钚之比约 $10^{11}:1$ 。钚的同位素中最重要的是 ^{239}Pu ,它是制造原子弹的核燃料,半衰期为 2.44×10^4 年。迄今,海洋中的 ^{239}Pu 主要来自核武器试验的降落物,少量来自核动力工厂排放的放射性废液。至于将来,随着钚在核工业和太空飞行上应用数量的急速增加,可能成为海洋中钚的放射性污染的重要来源。

海洋环境中已知钚的同位素有:

^{233}Pu 、 ^{238}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{241}Pu 四种。由于海洋环境样品(包括海水、沉积物和海洋生物等)中钚含量甚微,样品基质复杂,不易准确测定,所以使得海洋环境中钚含量的分析十分困难。

海水中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的浓度为0—1衰变/分·100公斤。早期认为,不同海区水中Pu的浓度基本一样。近年来的资料表明,Pu在海水中的分布并不均匀,相差可达几十倍。

1972年冬和1973年春美国原子能委员会对太平洋比基尼埃尼威托克珊瑚礁海域进行了调查。在比基尼咸水湖中,Pu的浓度随水深而增加。深层水中Pu浓度要比表层水中约高四倍。

海洋生物体内的Pu含量要比海水中高百倍至千倍。

海洋环境中Pu的形态与其来源有关。早期的研究指出:可溶性的、胶体的及悬浮态的比例随核爆炸类型和取样时间而变。爆炸后很短时间内浅海湾底的Pu以胶体和悬浮态为主。深水爆炸后在表层水中可溶Pu的比例增大。核燃料后处理厂排放液中的Pu在滤过的海水中的形态随时间而变,开始以离子态为主,非离子态的比例增大。对Pu的溶存形态研究还是初步的。

钛 (titanium)

一种微量元素。它在海水中的主要存在形式是 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 。近年没有可靠的钛浓度或其分布的资料。太平洋和普季特海峡表层水中钛的含量在20纳摩尔/千克(其检出限)以下。

钛系复合水合氧化物 (composite hydrous oxides with titanium based) 由金属钛及其他金属构成的水合氧化物。可作为吸附剂从海水中富集铀及其他微量元素。例如 $\text{Ti(IV)}-\text{Al(III)}$, $\text{Ti(IV)}-\text{Fe(III)}$, $\text{Ti(IV)}-\text{Ce(III)}$ 。

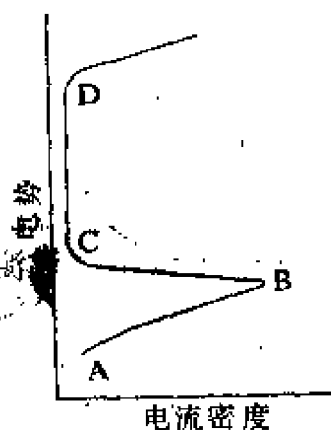
Ti(IV)-Cr(III), Ti(IV)-La(III), Ti(IV)-Si(IV), Ti(IV)-Zr(IV) 和 Ti(IV)-Sn(IV) 的复合水合氧化物等等。它们是把碱分别滴入含有上述金属盐的混合溶液中而制得的。

已从实验中发现, 上述复合水合氧化物中 Ti(IV)-Fe(III) 复合吸附剂对海水中的铀具有最大的吸附能力, 其吸附容量要比单独的水合氧化铁大 1 倍。

钝化曲线 (passivation curve)

是反映金属钝化过程的一种阳极极化曲线。镍在硫酸中或者碳钢在氨水中, 通过恒电势仪进行阳极极化所得典型钝化曲线如图所

示。其中 AB 间的电势范围称为活化区 (或活性溶解区), BC 间称为钝化过渡区, CD 间称为钝化区 (或稳定钝化区) D 点以上电势范围称为过钝



化区。对应 B 点的电流密度称为致钝电流密度 (或临界电流密度), CD 间的电流密度称为维钝电流密度 (或稳定钝化电流密度)。对应 B 点的电势称为致钝电势。当阳极极化过程反向进行时, 钝化状态开始破坏时的电势称为临界电势。其中致钝电流密度、维钝电流密度和钝化区电势是阳极保护 (见阳极保护) 的重要参数。不锈钢等钝化金属应在钝化区电势范围内使用才具有良好的耐腐蚀性能。

钠 (sodium) 海水, 海主要

以 Na^+ 形式存在, 是阳离子中含量最高的离子, 平均每千克海水中含有 10.65 克。钠离子在海水中很稳定, 保守性较好, 所有阳离子中 Na^+ 逗留时间最长 (5×10^7 年)。

海水中钠的氯度比值 (参见氯度比值) 为 0.5556, 变化不大。但曾在阿留申群岛附近的白令海及北太平洋区发现异常值, 造成这种现象的原因是由于海水在高纬度受冷结冰, 有少量的 Na_2SO_4 残留在冰晶中。融冰水 (比重小) 停留在表层, 氯度比值增高为 0.5572, 结冰后的浓海水下沉至 100 米, 具有较低的氯度比值为 0.5512。

钡 (barium) 一种痕量元素

它在海水中的主要存在形式是 Ba^{2+} 。

因为钡和镭的化学性质相似, 而钡只有 ^{226}Ba 和 ^{138}Ba 二种放射性同位素, 没有稳定同位素, 难以将它因放射产生的结果与生物、化学等非放射产生的结果区分开来。所以钡被当作镭的稳定同位素, 用来估计非放射产生的结果。

钡是目前测得最准的痕量元素。同位素稀释法测海水中钡的精度 $\leq 0.1\%$ 实验室间校正的准确度是 $\leq 1\%$ 。

海水中钡和镭-226 的浓度基本上是线性相关的。其斜率相当于每摩尔的钡与 4.6 纳摩尔的镭对应。其截距相当于 4 纳摩尔的钡。用双箱模式计算表明, 世界大洋中 85% 的钡是通过颗粒态迁移的, 而 ^{226}Ra 主要是由沉积物释放的, 沉积物释放钡较少。

在执行海洋断面地球化学研究计划期间, 在西南太平洋某站测得钡和硅酸盐及碱度的垂直分布很相似, 即它们的浓度是线性相关的。M. P. 培根和 J. M. 埃德蒙认为, 这种线性相关是海水简单混合造成的。从一维的垂直扩散—扩散

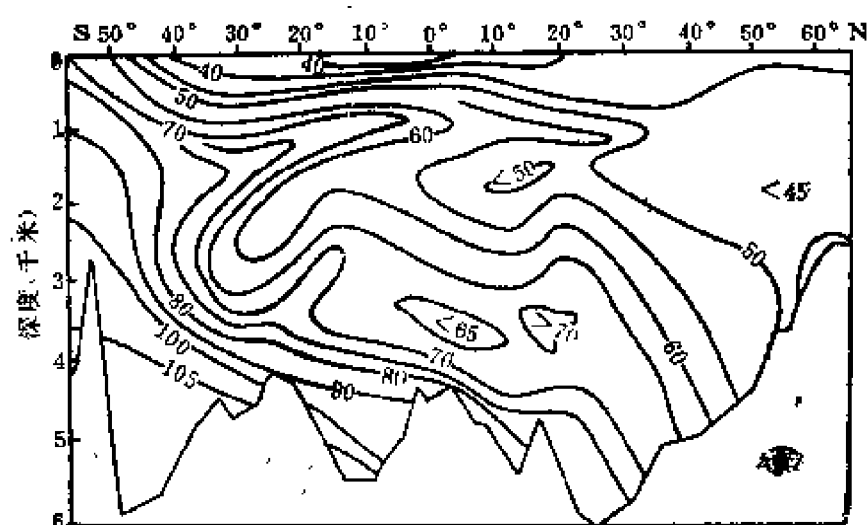
模式得出,在模式适用的范围(1000—3400米)内,钨、硅酸盐或碱度没有现场产生或消耗。

西部大西洋从北纬60°到南纬50°的南北断面中钨的分布如图所示。在营养盐耗尽的表层水中钨的浓度为40纳摩尔/千克左右,而深层水的最高浓度大于105纳摩尔/千克。

钨在海水中的逗留时间是50000年。

钨 (tungsten) 一种微量元素。它在海水中的主要存在形式是 WO_4^{2-} 。爱尔兰海水中钨的浓度为0.6纳摩尔/千克。

钙 (calcium) 海水中钙主要以 Ca^{2+} 形式存在,平均每千克海水中含有0.4119克。由于受到海洋生物的影响和碳酸盐系统的控制,钙的氯度比值(见氯度比值)有一定变化。钙是主要阳离子中逗留时间最短(7.9×10^5 年),



西大西洋南北断面中钨的分布(纳摩尔/千克)

活性较高的离子。海洋表层水中的钙能为生物所吸收,故其氯度比值较低;而在深层水中,自表层下沉的含碳酸钙碎屑,因压力大、温度低、 CO_2 含量高,溶解度增加,因而钙的氯度比值比表层高。

早期多采用草酸盐沉淀法测定钙含量,此时钨也会随钙沉淀有干扰。六十年代以来,多采用络合滴定法,使用此法测得的氯度比值多在0.02115—0.02129之间,一般采用0.02128为其平均氯度比值。大洋中氯度比值随深度的变化见下表(双样测定值)。

由表中可见,深层水的氯度比值比表层

世界大洋中不同深度处钙的氯度比值*

深度(米)	Ca/Cl	深度(米)	Ca/Cl
0—100	0.02124(40)	0—150	0.02123(40)
900—1100	0.02128(8)	700—1500	0.02131(16)
>110	0.02130(18)	>1500	0.02133(2)
平均值	0.02126	平均值	0.02128

* 括号中为样品数

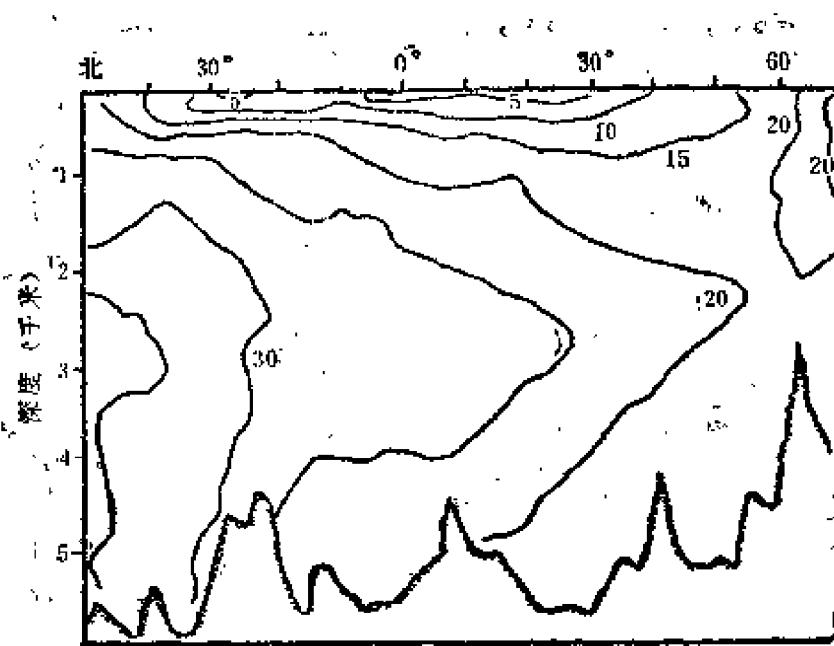
大0.3—0.5%。深层水比值高是由于碳酸钙溶解的结果；溶解量的多少与深层水的年龄有关。如太平洋西经170°断面钙的氯度比值分布图如下。图中可以看出，表层水都是低值，最低值(0.02105)在热带和付热带的表层水，可能是水体运动迟缓，钙被生物吸收。其深层水来源于南极的威德尔(Weddell)海，向北运动过程，氯度比值逐渐增加，最大值(为0.02134)处于北太平洋中纬度的2—4千米处。根据深层水的年龄，计算出钙在太平洋深层水的增加速率约为 12×10^{-15} 毫克分子/年。

河水中钙含量与氯含量的比值比海水高许多，因此在受河水影响较大的沿岸水中，钙的氯度比值有增高的趋势，在河口外有时可高至0.0268。

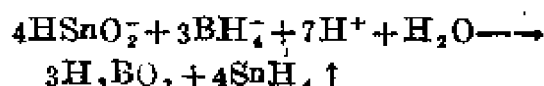
中国标准海水(南黄海海水)的氯度比值，使用草酸盐重量法测定值为0.02185，此值含有铍的干扰。

中国标准海水(南黄海海水)的氯度比值，使用草酸盐重量法测定值为0.02185，此值含有铍的干扰。

氢化物发生技术 (hydride generation technique) 一种化学分析用的分离技术。目前，本技术在海水分析中用来分离砷、锑、铋、锗、硒、锡等元素。在一定pH条件下，上述元素可被硼氢化钠等强还原剂还原成氢化物，如砷化氢(AsH_3)、锑化氢(SbH_3)、锡化氢(SnH_4)等。在酸性介质中二价锡还原的反应式为：

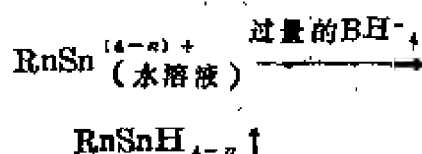


太平洋西经170°断面钙的氯度比值的分布 ($Ca/Cl \cdot 10^5 - 2100$)



这类氢化物是挥发性的，可用氮或氩等惰性气体作载气，将它带入原子吸收分光光度计的原子化器或气相色谱的检定器中，测定其含量。

砷、锑、锡等元素的甲基化物也能被还原成相应的氢化物。以锡为例，反应如下：



式中R为甲基或丁基，n为1、2或3。

1973年R.S.伯来曼和C.C.弗雷贝克首先用此法分离并测定了海水中各种形式的砷。pH=6时，只有三价砷被硼氢化钠还原成砷化氢，pH=1时五价砷也能被还原成砷化氢(AsH_3)。甲基砷酸、二甲基次砷酸同时分别被还原成甲基砷化氢 $[CH_3AsH_2]$ 和二甲基砷化氢 $[(CH_3)_2AsH]$ ，它们的沸点分

别为 -55°C 、 2°C 和 55°C ，很容易将它们分开。测定时用一分水样，调pH到6，加硼氢化钠还原，测三价砷。再将该样品的pH调到1，将还原产生的各种砷化物用液氮冷阱捕集下来。移去液氮，在升温过程中先出来的是沸点最低的 AsH_3 ，最后出来的是 $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ 。这样，用一分水样就可以将海水中三价、五价、甲基砷酸和二甲基次砷酸四种形式的砷分离出来进行测定。此方法灵敏度很高，用石英管作原子化器的原子吸收分光光度法，无机砷的检出限是0.03纳克。

目前，国内已有商品氢化物发生器。

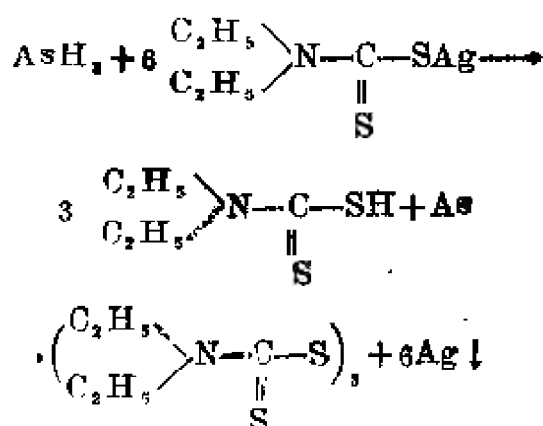
氢波 (hydrogen wave) 作极谱分析时，当电极电势足够负时，试液中氢离子在滴汞电极上被还原而产生的极谱波。在酸性溶液中，氢离子在 -1.2 — -1.4V 范围内开始被还原，故半波电势较 -1.2V 更负的物质就不能在酸性溶液中测定。在中性或碱性溶液中，氢离子在更负的电势下开始起波，因此氢波的干扰大为减少。

氢氧化钾-甲醇溶液浸提提取法 (methanolic KOH digestion and extraction) 一种从表层沉积物中浸提提取烃的方法。其中氢氧化钾-甲醇液为浸提提取剂。

本法可用于研究石油烃对海洋环境的污染。

氢氧化铁共沉淀-二乙氨基二硫代甲酸银 (AgDDC) 分光光度法 (ferrie hydroxide coprecipitation-silver diethyldithiocarbamate spectrophotometry) 测定砷含量的一种方法。海水中砷在弱碱性条件下，随氢氧化铁共沉淀，分离出沉淀、酸溶。在碘化钾、氯化亚锡、金属锌还原剂存在下，溶液中砷以砷化氢气体逸出，用二

乙氨基二硫代甲酸银溶液吸收，并作用生成红色胶体银，反应式如下：



其颜色强度和砷的含量成比例，在500纳米波长处进行光度测定。

酸度、还原剂用量、反应时间及吸收液等因素均影响砷的还原及与 AgDDC 反应。另外锑、铋等也能生成氢化物并与 AgDDC 反应形成胶体银干扰砷的测定。加入碘化钾和氯化亚锡能有效地抑制锑化氢的形成，另外海水中锑、铋含量远小于砷，所以锑、铋干扰可以忽略。

氢氧化铁共沉淀-二苯碳酰二肼分光光度法 (ferrie hydroxide coprecipitation-diphenylcarbazide) 测定天然水中铬含量的一种方法。在亚硫酸钠还原剂存在下，海水中六价铬被还原为三价，随氢氧化铁共沉淀、将分离出的沉淀溶于酸，再用高锰酸钾氧化剂将三价铬氧化为六价，分离铁后，六价铬与二苯碳酰二肼作用形成紫红色络合物，在540纳米波长处进行光度测定，其颜色深度与铬含量成比例。

该方法曾被广泛用来分析海水中铬，目前已渐被原子吸收分光光度法所代替。

氢脆 (hydrogen embrittlement) 系指金属材料在腐蚀性溶液中由于氢原子进入金属内部，使材料韧性降低而引起脆变的现象。由此造成金属材

料的断裂称为氢脆破裂, 属于阴极性应力腐蚀破裂(见应力腐蚀)。钢铁制件在电镀、酸洗、电化学除锈(见除锈)和局部腐蚀(见腐蚀形态)过程中容易发生氢脆。海洋环境中钢铁构筑物进行外加电流法阴极保护(见阴极保护)时, 由于过保护(见过保护)也会引起氢脆。在应力协同作用下, 可以造成氢脆破裂。关于氢脆产生的机理, 有氢原子吸附理论、氢气高压理论、晶格脆变理论和应力场集中理论等。一般容易生成氢化物的金属和高强度钢比较容易发生氢脆, 而且渗氢浓度越高, 脆性越大。消除和防止氢脆的措施有: 1. 改变电镀条件, 或者将电镀制件在100—200℃进行热处理; 2. 在酸洗去锈时加入缓蚀剂(见缓蚀剂); 3. 在阴极保护时注意避免过保护现象发生; 4. 选用对氢脆不敏感金属材料, 例如含有镍和钼的结构钢; 5. 采用合适的焊接工艺, 例如使用低氢焊条和在干燥条件下焊接。

氢离子指数 (hydrogen ion exponent) 溶液中氢离子活度的负对数, 即pH称为氢离子指数。

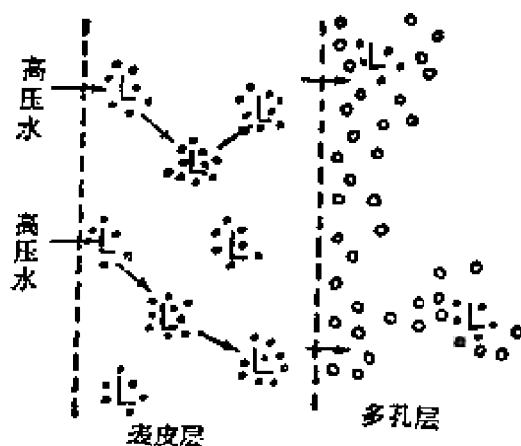
氢键 (hydrogen bond) 化合物分子中凡是和电负性较大的原子相连的氢原子, 都有可能再和同一分子或另一分子内的另一电负性较大的原子相连接, 这样形成的键, 叫做氢键。能形成氢键的原子(如N、O、F等)都具有较小的原子半径, 和未共用的电子对。水分子的缔合现象以及蛋白质和核酸分子的立体结构都与氢键有关。氢键与普通键不同, 其键长较长而键能较小, 容易遭到破坏。

氢键的存在对化合物的性质有显著影响, 例如液态水所有的物理化学性质都异乎寻常。所有的固体和液体(NH₃除外)中, 水的热容最大; 所有物质中水的蒸发潜热最高, 所有液体中水的表

面张力和介电常数最大等等。

生成氢键也是产生吸附现象(见吸附作用)的一个原因。

氢键机理 (hydrogen bond mechanism) 一种早期提出的解释反渗透法海水淡化过程中水如何透过醋酸纤维素反渗透膜的理论。按氢键机理, 醋酸纤维素膜被想象由表皮层(致密层或活化层)和多孔层所组成(见图)。



氢键机制说明图

——醋酸纤维素分子 ·——结合水
——毛细管水

前者含有结合水, 而后者除结合水外, 还含大量的毛细管水。在高压作用下, 海水中水分子和膜表皮层的活化点(或极性基团, 如醋酸纤维素膜的羟基和酰基)缔合, 原活化点上的结合水解离出来, 解离出来的水分子继续和下一个活化点缔合, 又解离出下一个活化点的结合水。这样, 水分子通过一连串的缔合—解离过程(即氢键形成—断开过程), 依次从一个活化点转移到下一个活化点, 直至离开表皮层, 进入膜的多孔层。由于膜的多孔层含大量的毛细管水, 水分子便能畅通无阻地由此通过。在进行热处理和加压之前, 膜的凝胶结构的每个活化点借助于氢键可含有九个分子的结合水。经热处理和加压后, 结

合水的数目可达到两个分子的限定值。依靠氢键保持很紧的结合水叫一级结合水,保持较松的结合水叫二级结合水。一级结合水的介电常数很低(2—6),没有溶剂化作用,海水中的盐分不能在一级结合水中溶解,也即不能透过膜。二级结合水的介电常数和水一样(80),故盐分可溶解于其中,也即可透过膜。理想的醋酸纤维素膜的表皮层应只含一级结合水,但实际上膜表皮层除含一级结合水外,还含有少量的二级结合水,且难免存有缺陷和破洞,同时充填其中的毛细管水易溶解盐分,结果使盐透过量大为增加。

因此,盐分能否透过膜和表皮层厚度关系不大。但显然厚度越大,水透过越慢,至于多孔层,它只起支撑增强表皮层的作用,对水的透过不起阻碍作用,因水分子在毛细管水中的扩散如同在通常水中的扩散一样。醋酸纤维膜正因其具有这种极薄的一层表皮层,而得以在具有优良的脱盐性能的同时,仍能保持较高的透水性能。

氢键机制还指出,透水和透盐均在膜的非结晶领域中进行,因为结晶领域内分子紧密堆砌,没有适宜的空间容许结合水或毛细管水存在。

根据氢键机制,只有适当极性的高聚物才能作为反渗透膜,许多实验也证明了这一结论。

氢醌电极 (hydroquinone electrode)

见醌氢醌电极

氡 (radon) 一种放射性元素,化学符号Rn,原子序数86,是从镭放射性衰变产生的一种射气(符号Em)。铀系、钍系和锕系三个天然衰变系列都产生氡。有时,人们习惯把铀系产生的氡称为镭射气,把钍系产生的称为钍射

气,而把锕系产生的叫做锕射气。

元素氡是最重的惰性气体,它的同位素都具有较强的放射性,半衰期较短,衰变时放高能 α 射线。

由于海洋中存在着三个天然衰变系列,所以也发现了氡的存在。据报道,加利福尼亚沿岸水中的氡随深度增加,海底附近的含量高于它与镭的放射平衡量。在大西洋水下1—5千米深处,它们中的任一种,浓度都随深度缓慢地从0.06增加到 0.08×10^{-12} 居里/升;而在太平洋,大约是这个浓度的两倍。 ^{222}Rn 和 ^{226}Ra 在这两个大洋接近海面处的浓度都减小到 0.04×10^{-12} 居里/升。上述情况说明,太平洋和大西洋具有同样的分布规律。在接近海面处,氡逸出到大气中,使在海面以下1米处的氡浓度减小到 0.02×10^{-12} 居里/升,它提供了海洋上面空气中 ^{222}Rn 的主要来源,浓度为0.001— 0.01×10^{-12} 居里/升。在海底之上小于30米的地方,由沉积物中发射出的 ^{222}Rn 超过了被溶解的 ^{226}Ra 。这也就是与 ^{226}Ra 不平衡的原因。W.S.布勒克尔、Y.H.李和J.克伦威尔的报告中指出, ^{226}Ra 在太平洋和大西洋表层水中浓度相似表明了在这两个大洋之间表层水的混合比一定海域内的垂直混合更迅速。表层水中 ^{226}Ra 浓度比深水中小,其原因归因于Ra的放射性衰变似乎要小于微粒物质的清洗作用。载镭的微粒物质沉到较深的深度。镭又进行再溶解,因此,泵水中的 ^{222}Rn 也随着 ^{226}Ra 浓度的增高而增加。

氡射气的浓度单位表示为:

1爱曼 (Eman) = 10^{-10} 居里/升
(Ci/l) = 222 衰变/分·升 (dpm/l)。

氟 (Fluorine) 海水中的氟主要以 F^- 和 MgF^+ 形式存在,每千克海水中平均含量有0.0013克。海水中氟的

研究工作自六十年代起逐渐增加,特别是铜-茜素络合剂(氟试剂)分光光度法和氟离子选择电极法用于海水分析,能方便和快速分析海水中的氟含量之后,对氟进行了广泛调查。

海水中氟的平均氟度比值为 6.7×10^{-5} , 由于其氟度比值在某些海水中有变化,氟究竟是不是保守成分,曾有不同意见。1963年先后从几个大洋采集了几百多个海水样品,分析结果表明:在1000米的海水中,氟的氟度比值稳定,平均值为 6.7×10^{-5} ; 但地中海几个表层高盐水的比值较低为 6.4×10^{-5} , 推测是由于氟与钙产生沉淀的影响; 而在中国南海深水区及大西洋某些深水区(深度均大于1000米)的海水中,氟的氟度比值有明显增高的趋势,最大值近 9.0×10^{-5} 。为此有人认为海水中氟不是一个保守元素; 随后又有人称海水中氟是半保守成分。在氟度比值高的北大西洋某些区域,海底有火山,沉积中有冰晶石(Na_3AlF_6), 据此推测水中的高氟含量是由于火山活动和含氟矿物溶解造成的。此后又进行了一些调查,结论不一。1973年三个美国海洋研究所和一个加拿大海洋研究所的四名海洋化学家在曾经发现海水有高氟的6个站(格陵兰东南海区),重新从不同深度采集了水样,使用经过相互校准过的氟试剂分光光度法和氟离子选择电极法,测定了水样中的氟含量。分析结果表明北6个站从表至底的所有水样的氟度比值都接近 6.7×10^{-5} 。未发现任何高值。这一结果虽不能否定过去高值的存在,但认为火山活动及矿物的溶解的影响难以成立。

1981年前后,我国曾在南黄海及东海从不同深度(最大深度为1000米左右)采集863个水样,使用分光光度法测定其氟含量,结果表明无异常值出现,

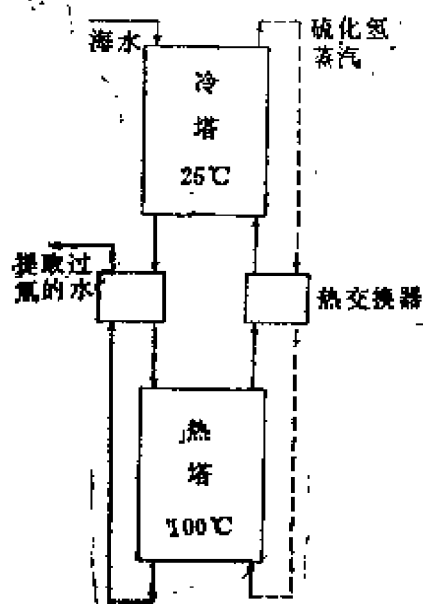
其平均氟度比值为 6.7×10^{-5} , 与大洋水一致。

河水中氟含量一般在0.1—0.2毫克/升之间,当河水与海水混合后,氟在混合水中是否有转移;曾有不同意见。在我国长江口及九龙江口(福建)的现场调查和实验室模拟实验结果都表明,氟在混合中都未发生转移,具有较好保守性。

选择性腐蚀 (selective corrosion) 由于合金组分在电化学活性上的差异或合金组织的不均匀性所造成某种组分或相的优先溶蚀。它是常见的局部腐蚀形式(见腐蚀形态)之一。如果是合金固溶体的组分之一优先溶蚀,另一组分逐渐富集,则称为组分的选择性腐蚀,例如黄铜脱锌(见脱锌)。如果是多相合金中的某一相优先溶蚀,其他相多呈海绵状残留着,则称为组织的选择性腐蚀,例如铸铁的石墨化(见石墨化腐蚀)。此外,发生在晶粒边界处的所谓晶间腐蚀(见晶间腐蚀),也属于选择性腐蚀。在海洋环境中,除黄铜脱锌和铸铁石墨化之外,常见的选择性腐蚀还有铝黄铜脱铝,硅青铜脱硅和铜-镍合金中镍的优先溶蚀等。合金焊接处也常发生这种现象。为了减轻选择性腐蚀,经常在合金中添加所谓缓蚀元素,并且在冶金过程中尽量防止偏析和夹杂。此外,也可以采用缓蚀剂(见缓蚀剂)和阴极保护(见阴极保护)。

重水 (heavy water) 天然氢中有两种稳定性同位素;轻氢——氕(^1H),原子量为1;重氢——氘(^2H 或D),原子量为2,前者占天然氢的99.9833%,后者占0.0147%,另一同位素氚(^3H 或T)的量极少。

氘的氧化物 D_2O 即重水,可作原子



$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 双温交换法流程

能反应堆的减速剂和传热介质，也是制造氢弹的原料。由重氢的核聚变反应可以释放出巨大的能量，海水中含200万吨的重水，因此这种核聚变反应一经实现，世界海洋能提供足够的能量。

赤道地区的表层水中有富集重水的倾向，考虑到墨西哥湾流，氘含量较高的优点，美国于1970年在哥拉斯湾建立一个年产200吨重水的工厂，所用的方法是硫化氢-水之间的双温交换法，反应如下：



这个反应的平衡常数随温度而减小。因此在低温下，HDO的量较大，而在高温下，HDO的量减少。据此可设计如图所示的流程。其中海水在25℃的冷塔中与硫化氢气流进行氘的交换，氘富集于水中。在热塔里，水与硫化氢交换，氘由水转移到硫化氢中，再让含有较多氘的硫化氢重新进入冷塔，在低温条件

下，氘再由硫化氢转给水。在两个塔中循环的硫化氢起传递氘的作用。这种方法不用催化剂，设备简单、投资低，现已成为大量生产重水的方法。但此法的缺点是硫化氢的腐蚀性很强。

重复性 (repeatability)

见精密度

重量分析 (gravimetric analysis) 化学分析中的一种定量分析方法。将被测物质通过化学处理，使得由固定组成的化合物或单质，称量后计算出被测成分的含量。

重量-电位双结合法 (combined gravimetry-potentiometry) 一种测定标准海水氯度的方法。按此法，先准确称量海水的量和浓硝酸银溶液的量，让海水稍微过量一些，并将其混合。过量的海水以稀的 AgNO_3 溶液滴定并采用电位滴定法确定终点。1969年以后，改用此法标定国际标准海水。在这以前采用沃尔哈德法(见沃尔哈德法)。

重量百分浓度 (percent by weight)

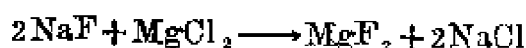
见浓度

重量法测定盐度 (gravimetric determination of salinity) 早期认为盐度就是水中的总含盐量。在这个意义上，1880年H.托尔内第一次准确地测定了盐度，他把已知重量的海水蒸干，然后称重并对氯化氢和二氧化碳的损失作出校正。

1902年S.P.L.索伦森根据当时提出的盐度定义(见1902年盐度定义)设计了一种测定海水盐度的方法。即将已知重量的海水用盐酸酸化，并同氯水一起加热，此时氯离子取代了当量的溴离子。让该液体蒸发几乎至于干，把盐转移到一个瓷干锅中，然后依次在三个电炉上加热，最后一次在425℃下在干燥的空气流中加热48小时。称重之后，把

盐溶于稀硝酸中,用沃尔哈德法测定剩余的 Cl^- 。原来存在于水样中的 Cl^- (由氯度计算)与剩余的 Cl^- 含量之差与失去的 HCl 重量相对应,据此可对此种损失作出校正。此外还要作两种经验校正,一是在加热期间盐的重量损失,另一是在称重之前冷却过程中盐吸收水分。这种方法曾用已知比例的盐的混合物作过验证。索伦森用此法分析了9个氯度不同的样品,得出了氯度和盐度关系式($S\% = 0.03 + 1.8050\text{Cl}\%$)^{*}。

索伦森的方法有系统误差,而且难以操作,特别是海水中的氯化镁,受热时可能分解。而失去氯化氢。所以后来于1964年A.W.莫里斯和J.P.赖利又精心研制出一种相当简便的方法可消除大部分系统误差。它们的方法与索伦森的不同之处,就是将碱土金属氯化物转变成氟化物,此化合物的热稳定性高得多,加热至850℃而不分解,反应方程是:



莫里斯和赖利方法的准确度为 $\pm 0.01\%$ 盐度。

重量摩尔浓度 (molality)

见浓度

科尔劳施离子独立运动定律

(Kohlrausch's Law of independent migration of ions) 科尔劳施根据实验结果,发现在浓度极稀时(通常在0.001克当量以下)强电解质的当量电导入与其当量浓度的平方根 \sqrt{X} 差不多成一条直线关系,其结果可写成:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{X}$$

*目前盐度S的%号已略去不用,而氯度 Cl 的%号则用 10^{-3} 表示。

此即科尔劳施的电导经验公式。式中 A 为经验常数,与温度、溶剂及电解质性质有关, λ_0 称极限当量电导,以 λ 对 \sqrt{X} 作图,截距即 λ_0 。后来L.昂萨格从理论上导出了此公式(见昂萨格电导极限公式)。

因为溶液导电是由于正负离子向相反方向迁移的结果,因此一个电解质溶液的当量电导可看作是这两种离子电导之和:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

在无限稀时有

$$\lambda_0 = \lambda_{+,0} + \lambda_{-,0}$$

科尔劳施提出,在无限稀时,离子间相距甚远,每一种离子在介质中运动不受另一种离子的影响,因此溶液中正离子当量电导 $\lambda_{+,0}$,仅依赖于正离子的性质和介质的性质(如温度和粘度),而与负离子当量电导 $\lambda_{-,0}$ 值无关,同样负离子当量电导 $\lambda_{-,0}$ 与正离子本性无关。即凡在一定的温度和一定的溶剂中,不论另外一种离子是何种离子,只要是无限稀溶液,同一种离子的当量电导总是相等的,此即称为科尔劳施离子独立运动定律。

在一般浓度下,此定律不成立。由于离子间互相影响,在一定温度和一定的溶剂中,同一种离子的当量电导并不相等。

无限稀时离子当量电导可根据下式计算:

$$\lambda_{+,0} = \lambda_0 \cdot T_{+,0}$$

$$\lambda_{-,0} = \lambda_0 \cdot T_{-,0}$$

式中 $T_{+,0}$ 和 $T_{-,0}$ 分别为无限稀时正离子和负离子的迁移数。

一些电解质(如弱电解质)的极限当量电导难于用实验直接测定,可利用

离子独立运动定律由强电解质离子极限当量电导值求算。

保守成分(conservative constituents) 指海水中主要成分(见海水主要成分)。因为这些成分在海水中比较稳定,外界因素及海水中一些过程(物理、化学、生物的地质过程)都难以使其浓度发生较大的变化。

保守性营养盐(reserved nutrients)

见预成营养盐

促成结构剂(structure makers)

见弗兰克-温离子水合模型

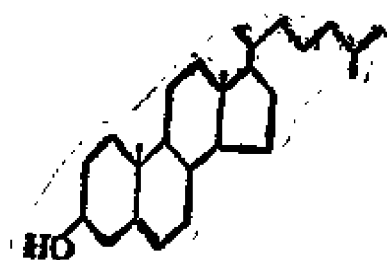
促蚀剂(corrosion accelerator) 亦称腐蚀促进剂。泛指一切能够促进腐蚀的物质。按照作用机理,大体分为阳极性促蚀剂、阴极性促蚀剂和导电性促蚀剂。阳极性促蚀剂能加速金属阳极溶解过程,或者破坏金属保护膜,或者与金属离子结合而降低其热力学稳定性。例如海水中的氯离子既能够破坏金属保护膜,又能与金属离子形成配位化合物,因而给金属造成严重的局部腐蚀(见腐蚀形态)。污染海水中的氨能够与铜离子形成配位化合物,并导致铜材的应力腐蚀破裂(见应力腐蚀)。阴极性促蚀剂能加速阴极去极化过程,它们或者是氧的运载体,或者是析氢反应的催化剂。例如酸性溶液中的高铁离子就具有阴极去极化作用,许多过渡元素离子能催化析氢的阴极过程。导电性促蚀剂是离子导电性的电解质。当腐蚀过程是由介质电阻控制时,它能加速腐蚀。例如淡水和水膜(见水膜)中的盐分就具有这种促蚀作用。

侵蚀(erosion) 由于液体的

摩擦、冲击和空泡作用,以及金属材料之间的振动摩擦等机械作用所造成的材料损坏。液体中含有气泡和固体物质时,能加剧对材料的侵蚀。金属材料在运动着的腐蚀性液体中,因机械性侵蚀和电化学腐蚀的协同作用所遭受的破坏,往往比单纯的侵蚀或腐蚀严重得多。这种协同作用情况称为腐蚀-侵蚀或侵蚀-腐蚀,有时也叫作磨损腐蚀。若其中电化学作用为主时,称为某种机械作用下的腐蚀,例如空泡腐蚀(见空泡损害);若机械作用为主,则称为某种机械作用下的侵蚀,例如冲击侵蚀(见冲击侵害)。实际情况的复杂性往往很难断定两种作用的主次或相对大小。海洋开发中的机器设备经常与海水处于激烈的相对运动状态,例如螺旋桨和方向舵、海水泵和管道、热交换器列管和花板等等。因此,实际情况下磨损腐蚀现象在海洋腐蚀中颇为常见,应当设法防止或减轻其危害。

胆固醇(cholesterol)

$C_{27}H_{46}O$ 。又称胆甾醇。一种最重要的动物甾醇。首先从胆石中取得,故得此

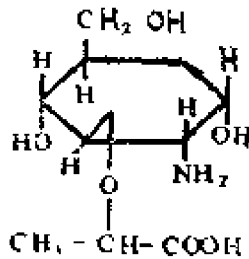


名。无色或微黄色晶体。熔点 148° 。在高度真空下能升华。微溶于水,易溶于乙醚、氯仿、苯、吡啶和植物油中。有旋光活性, $[\alpha]_D^{20} - 31.2^{\circ}$ (乙醚)。广

泛存在于动物体内,其生源前身物是四环三萜羊毛甾醇,本身又能转化为其他甾族化合物。为海洋环境中分布最广、丰度最大的一种甾醇,普遍存在于海洋生物、海水和近代沉积中。在大洋水柱中垂直分布的最大值出现在600—800米深的区域。稳定性高于其他甾醇。是一种良好的生源标示物。

胞壁酸 (muramic acid)

葡萄糖的一种衍生物。2-氨基葡萄糖C₂上的羟基与乳酸羟基失水后以醚键相连的化合物。又称2-氨基葡萄糖-3-乳酸醚。以乙酰胞壁酸的形式存在于细菌和蓝藻细胞壁中,为蛋白质的一种组分。它在海洋沉积物中的存在及其含量,被用于估测沉积物形成时的微生物量。



姥鲛烷 (pristane) C₁₉H₄₀

又称朴日斯烷。即2,6,10,14-四甲



基十五烷。一种具规则甲基支链的类异戊二烯式链烷烃。油状液体。沸点296°C。-30°C以下凝固。比重0.7835 (20/4°)。n_D²⁰ 1.4410。难溶于水,易溶于苯、氯仿、四氯化碳、乙醚等有机溶剂。广泛存在于海水、浮游植物、底栖藻、浮游动物、鱼类、海相和陆相沉积物中。在浮游动物中的含量达机体类脂物总量的1—3%。来源于叶绿素,由叶绿素的植基侧链发生降解,经生物化学或地球化学过程转化而成。叶绿素降解生成植醇(叶绿醇),经还原生成

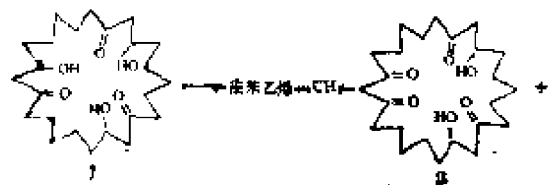
二氢植醇,其氧化产物植烷酸经过脱羧反应形成姥鲛烷。在有机地球化学的研究中为一种重要的生源标示物。

姥鲛烷/植烷比值 (pristane / phytane ratio) 样品中姥鲛烷含量对植烷含量之比值。此比值用以判断沉积的氧化还原环境。

姥鲛烷和植烷都是由叶绿素降解、转化而成。但转化的环境条件不同。还原环境有利于形成植烷:在成岩作用的早期阶段,在微生物、温度、压力的作用下叶绿素降解形成植醇,植醇脱水生成植二烯,再经氢化作用生成植烷;但植醇也能还原为二氢植醇,在氧化环境下,一部分二氢植醇容易氧化为植烷酸,进一步发生脱羧反应而形成比植烷少一个碳原子的姥鲛烷,此时姥鲛烷对植烷的比值就变大。例如在黑海和卡里亚海沟的沉积物中,已测出植烷的含量高于姥鲛烷(姥鲛烷/植烷比值<1),并存在较高含量的类胡萝卜素和二氢卟吩,后者也是在氧化环境下不稳定的化合物。

结合大环状六元酮的高聚物

(polymer-bound macrocyclic hexaketone) 一种海水提铀的吸附剂。1979年由日本岩夫田伏等人所合成。它是铀酰(UO₂²⁺)很强的络合剂。其值得



+ 其它互变异构体

注意的特性是:1.有六个氧原子指向环的里面(见图),必要时可在近于同一

个平面上发生六配位作用, 这与很多铀酰盐的晶体结构是相适应的; 2. 在海水中 β -双酮容易离解成强配位的酮醇阴离子; 3. 被结合的铀酰离子, 用稀酸处理时, 很容易淋洗出来。因此结合大环状六元酮的高聚物能成功地从海水中直接提取铀。

在二甲基甲胺中, 在无水碳酸钾的存在下使六元酮与部分氯甲基化了的聚苯乙烯作用, 就得到结合六元酮的高聚物(Ⅰ)。

把此高聚物溶于氯仿中, 与海水一起搅拌分出氯仿溶液, 剩下的海水再用氯仿萃取, 以回收溶解的高聚物和高聚物-铀酰络合物, 合并这两种氯仿溶液, 用盐酸处理, 铀酰离子便释放出来。这样, 海水中的铀便被提取出来。并且富集的程度很高。

结合氨基酸 (combined amino acid) 以结合形式存在的氨基酸。在海洋化学中一般指经过水解处理才能在水样中测出的氨基酸。它包括以肽键结合的缩氨酸和蛋白质类物质, 以及与其他有机或无机组分相结合存在而不能直接测出的所有氨基酸。结合氨基酸存在于海水的溶解物和颗粒物中, 为海水中氨基酸的主要存在形式, 总含量一般为游离氨基酸的4—5倍, 总浓度平均约为50微克碳/升。

结构规则 (structure rule)

见杨氏规则

络合剂 (complexing agent)

见配位化合物

络合物 (complex) 络离子及其他化合物的总称。详见配位化合物。

络合滴定 (complexometric titration) 在化学分析中, 利用金属离子与某些络合剂生成络合物的反应进

行滴定的一种方法。

络合滴定中以EDTA滴定应用最广。络合滴定通常有两种方法, 即直接滴定法和间接滴定法。测定海水中钙、镁含量通常采用EDTA溶液直接滴定, 以金属指示剂(见金属指示剂)指示滴定终点。测定时, 将水样的pH调到12, 加入钙指示剂, 与海水中钙离子形成红色络合物, 用EDTA溶液滴定, EDTA顶替钙指示剂, 生成钙乙二胺四乙酸络合物, 在等当点时呈现游离钙指示剂的浅蓝色。由EDTA消耗量可以计算出钙的含量。另取一分水样调节pH为10, 加入铬黑T指示剂, 和钙、镁离子形成酒红色络合物, 用EDTA溶液滴定, 生成钙乙二胺四乙酸和镁乙二胺四乙酸络合物, 等当点时游离出蓝色铬黑T指示剂。此测得值为海水中钙、镁总量, 扣除钙的含量即为镁的含量。

络离子 (complexing ion) 由配位关系而形成的复杂离子。在晶体和溶液中都能稳定地存在。种类极多, 例如 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 等。广义地讲, 亦包括如 SO_4^{2-} 、 Br_3^- 和 NH_4^+ 等离子在内。生成络离子的现象在海洋化学中有广泛的应用, 常常利用特种离子的生成而进行定性和定量分析。

绝对盐度 (absolute salinity)

海水中溶质质量与海水质量之比。符号 S_A 实际上, 这个量不可能直接测定。

绝对盐度与实用盐度(见1902年盐度、盐度重新定义和1978年实用盐度)不等, 它们之间的关系可以表示为:

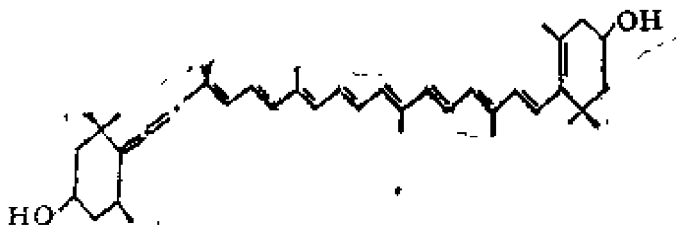
$$S_A = a + bS$$

式中 S 为实用盐度。对于标准海水, $a = 0$; $b = 1.0049$ 。对大洋水, 仍可视 $a = 0$ 。

绝热过程 (adiabatic process) 在同外界没有热交换的情况下物系所进行的各种物理或化学过程。理想气体可逆绝热过程的特征是体积的 γ 次方和压力的乘积为一定值。 γ 称为绝热指数是定压比热和定容比热的比值。蒸气在汽轮机内膨胀做功的过程是近似的绝热膨胀过程。

眉藻黄素 (caloxanthin, alle-nic xanthophyll)

一种含丙二烯基的类胡萝卜素。存在于墙壁眉藻 (*calothrix parietina*)、组囊藻 (*Anacystis nidulans*)、地木耳 (*Nostoc commune*) 和细长聚球藻 (*Synschoecoccus elongatus*)。



除锈 (derusting) 即除去金

10画

消光系数 (extinction coefficient)

见朗伯-比尔定律

消失深度 (vanishing depth)

见补偿深度

流动电势 (streaming poten-

tial) 在加压的情况下使液体流经多孔膜时,在膜的两边会产生电位差,称之为流动电势,它是电渗作用的反面现象。

属表面上的腐蚀锈层。它是涂漆和其他表面处理的首道工序。方法有机械除锈、热除锈、化学除锈和电解除锈等。机械除锈法多种多样,方便易行,适于各种构件和场合。例如小型多量的部件可用滚筒;大面积除锈可用风动工具;结构复杂的设备可用喷砂机;最普通的是用砂布或砂纸除锈。热除锈是利用锈层与基底金属膨胀系数的不同和金属的导热性,将带锈部件加热后迅速用水冷却,使锈层剥落。化学除锈常用单一或混合无机酸作为除锈液浸洗带锈部件。为防止基底材料蚀损和氢脆(见氢脆),常在除锈液中加入缓蚀剂(见缓蚀剂)。电解除锈法是在化学除锈液中进行电解,带锈部件作阴极,并铺设不溶性阳极。电解时部件表面产生大量氢气,能很快将锈层破碎剥落。由于海水导电性好,

许多海上构筑物可以在现场进行电解除锈。电解除锈法的最大缺点是容易造成材料氢脆。

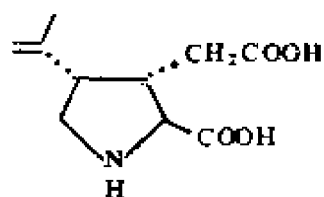
涂料 (paint) 指涂施在物体表面能形成保护膜和装饰膜的一类工程材料。由于早期多半是采用植物油为主

要原料,故有油漆之称。随着有机合成材料工业的发展,部分植物油已被合成树脂所取代,统称涂料。按照主要成膜树脂种类,涂料大体分为十八大类,即油脂漆类、天然树脂漆类、酚醛树脂漆类、沥青漆类、醇酸树脂漆类、氨基树脂漆类、硝基漆类、纤维素漆类、过氧乙烯漆类、乙烯树脂漆类、丙烯酸酯漆类、聚酯漆类、环氧树脂漆类、聚氨酯漆类、元素有机树脂漆类、橡胶漆类、其他漆类及辅助材料类。可用涂刷、喷涂(见喷漆)、浸渍、热熔等方法涂施于物面上,经自然干燥、烘烤或凝固等过程而结成坚韧的保护膜。涂料广泛作为金属、木器、建筑、皮革、纸张和塑料等保护、装饰及标志之用。在海洋开发中,为了防止和减轻金属构筑物的腐蚀损坏,涂料保护也是应用最广泛的有效措施之一。

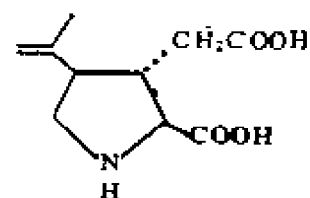
海人草酸 (kainic acid) 又称海人草氨酸。一种酸性氨基酸。化学结构为3-羧甲基-4-异丙基吡咯烷-2-羧酸。理论上有八个旋光异构体。从红藻类仙菜口海人草(*Digenea simplex*)水提取液经氧化铝色谱法,或从纵胞藻(*Centroceras clavulatum*)

70%乙醇提取液经离子交换色谱法分离得到其中两种异构体如图所示:

L- α -海人草酸: 无色针状结晶,含1分子结晶水。熔点251°C(分解)。 $[\alpha]_D^{25} = -14.8^\circ$ (1.01%, 水)。



L- α -海人草酸



L- α -海人草酸

虫、线虫和绦虫人体肠胃道蛔具有明显的驱除的作用。临床上曾用作驱虫药。但对脊椎动物中枢神经系统的神经元有刺激作用。

L- α -别海人草酸: 无色柱状结晶熔点237—238°C(分解)。 $[\alpha]_D^{25} + 6.7^\circ$ 。具有驱虫活性,但效果低于L- α -海人草酸。

海上自然保护区 (marine nature conservation area) 为了保护海洋环境及生态系统,开展有关科学研究,划出一定海域加以保护,这样的区域称为海上自然保护区。国家对海上自然保护区内的水域、生物和矿物,采取有效措施,保护其自然资源的完整性。这是海洋环境保护工作的一项重要任务。

例如,位于渤海东部海域的蛇岛,在1980年被国家正式划定为海上自然保护区。在一平方公里的小岛上,栖息着数万条黑眉蝮蛇,是驰名中外的蝮蛇王国。蝮蛇毒液具有重要的科学医疗价值。多少年来,科学工作者冒险考察,揭开了蛇岛的许多科学奥秘。然而,由于过去缺乏管理,蛇源遭到了严重的破坏。为了加强蛇岛的护养,保护蛇岛资源,进一步发挥其经济效益,为社会主义现代化建设服务,国家成立了专门机构,有组织有计划地进行管理保护和繁衍。近年来,在蛇毒的有效医疗和生物、地质、蛇岛起源等方面的研究,都取得了可喜的成果。

海上漏油 (oil spills) 石油被无意或有意地排放到海洋中所造成的现象。据估计,近年来油船在进行标准作业例如清洗油箱和卸去压舱物的过程中,每年约有90万吨石油被排放到世界海洋中。此外,由于油船事故每年要溢出数十万吨石油。在1967—1977年期间,由于油船失事溢出大量石油的情况

如下:

1967年“托雷坎阳”号在英格兰地角外海触礁, 溢出石油13万立方米。

1972年“红海星”号在阿曼湾碰撞, 溢出石油13万立方米。

1970年“厄尔奎奥拉”号在西班牙拉科鲁尼亚触礁, 约溢出石油11万立方米。

1976年“阿戈迈尔昌特”号在大西洋楠塔基特岛附近破损, 溢油2.8万立方米。

1977年“夏威夷爱国者”号在北太平洋夏威夷以西着火并发生爆炸, 溢油11万立方米。

1978年3月“阿莫科卡迪兹”号在法国西北部岸外触礁, 溢出16万立方米原油。1979年6月墨西哥湾岸外油井发生井喷, 向海里漏失轻质原油32万立方米(作为比较, 1969年加利福尼亚圣巴巴拉附近岸外油井井喷漏油为950立方米)。随后在1979年7月, 二艘超级油轮(20万吨以上的油轮)“艾格安船长”号和“大西洋皇后”号在多巴哥和委内瑞拉岸外相碰, 这次事故约使32万立方米石油排入这一水域。

1983年11月25日巴拿马“东方大使”号油轮在胶州湾中沙礁触礁排出大量原油。

这种海洋污染必然涉及全球范围, 其对渔业、休息地、环境价值和人类健康都是一种威胁。

美国国家海洋和大气管理局商业处的一个拥有25艘船舶的船队, 把监测油膜和其他石油污染物, 作为联合国全球海洋站系统计划的一部分, 这是一个为全球性监测海洋污染物铺平道路的世界范围的试验性计划。

为了直接对付海上飘油, 已提出并采用过不同的方法。这类技术还不成熟, 但正在迅速发展, 仅在美国每年就

必须处理大约1万次事件。一种方法是采用聚氨酯泡沫船, 其每小时能吸附19万升的石油。用这种船把油聚集起来, 并把它除去。目的是在石油到达海岸之前将其捕获。石油一旦到达海岸, 大概就只好把受影响的砂子运走。

其他的方法包括: 对大块的油斑施以焚烧, 使用油-水分离器、洗涤剂、化学分散剂和撇油器。

海水 (seawater) 海里或大洋里的水, 是一种含有多种溶解盐的溶液。海水的特征不仅在于含盐量高并具有复杂的物理化学性质, 而且与人的体液具有惊人的生物化学类似性。海水复盖地球表面的71% (约为3.61亿平方公里), 总体积约为 1.37×10^{21} 升。

海水的组分基本上有三类: (1) 溶解组分, 例如盐类, 有机化合物和气体; (2) 气泡; (3) 不溶性的无机和有机固体。

阐明海水的物理化学性质必须考虑这样的事实, 即海水是一种几乎含有一切物质的稀溶液, 其中溶解盐的离子和水分子之间, 离子与离子之间, 离子与多种天然和人工生产的有机化合物(这类化合物能与金属离子形成螯合物)、气泡以及其他具有活泼表面的无机颗粒(这种颗粒能富集有机物)之间都存在着相互作用。

虽然海水的化学组成大体上已经了解, 但新的分析方法和装置能更准确地测定各组分的含量。这将有助于进一步弄清发生在海水中的化学和物理作用。这些作用对海洋的生物生产力、物理海洋学过程(例如搅动、混合)、离子的水合与络合、海水的各种依数性和生物化学性质都将施以影响。更好地阐明这些作用将构成一种基础, 以便更广泛地用热力学描述海水体系(例如脱盐过程、热交换过程和消除污染)和自海中

提取物质,并解决世界人类所面临的无数其他的问题。

《海水》(《sea water》)

苏联H.N.波波夫、K.H.费多罗夫和B.M.奥尔洛夫所著,1979年出版(俄文)。本书为海水物理性质和物理化学性质方面的一本手册。书中完整、系统地收集了1976年(包括1976年)以前发表的实验测定和理论计算的各种海水量值和参数值。全书共分四部分:Ⅰ海水的组成;Ⅱ热力学性质;Ⅲ化学平衡;Ⅳ物理性质。还有附录。

书中包括203张表,23幅图,700多篇参考文献。

海水中电解质的偏克当量电导 λ_i
(partial equivalent conductance of an electrolyte in sea water)

描述海水中电解质对海水电导的贡献的物理量,其量值等于相距1米的平行电极板电导池内盛无限量一定盐度的海水,在等温等压下加入1克当量*i*种电解质以后海水电导*l*的改变值:

$$\lambda_i = \left(\frac{\partial l}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_j}$$

$$= \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{\Delta l}{\Delta n_i}$$

其单位是平方米/欧·克当量,将F.科尔劳施离子独立运动定律近似地应用于海水,根据海水中各电解质的偏克当量电导可以估计它们对海水电导的影响。D.N.康纳斯等1967年已测定了海水中各电解质(盐)的偏克当量电导,他们用下列经验公式描述其随温度和盐度的变化。

$$\lambda_i(S, t) = a_{i0} + a_{i1}t + a_{i2}t^2$$

$$+ (a_{i3} + a_{i4}t)S$$

式中*t*为摄氏温度,*S*为盐度,*a*为经验常数,其值见下表。此式适用范围0—25℃,盐度30—35.6。

海水电导率*C*与海水中各电解质的偏克当量电导 λ_i 关系可近似的用下列公式表示

$$1000C = \sum_i C_i \lambda_i = x_{NaCl} \lambda_{NaCl}$$

$$+ x_{MgCl_2} \lambda_{MgCl_2}$$

$$+ x_{Na_2SO_4} \lambda_{Na_2SO_4}$$

$$+ x_{CaCl_2} \lambda_{CaCl_2}$$

$$+ x_{KCl} \lambda_{KCl}$$

$$+ x_{NaHCO_3} \lambda_{NaHCO_3}$$

$$+ x_{KHCO_3} \lambda_{KHCO_3}$$

$$+ x_{SrCl_2} \lambda_{SrCl_2}$$

式中*x_i*为各电解质之当量浓度, λ_i 为各电解质的偏克当量电导。K.帕克按人工海水配方计算各电解质的当量浓度,按上述公式算得的盐度为35的海水之电导率值与测定值偏差约1%。

海水中原电池序列 (galvanic series in seawater) 海水中的各种金属材料按其稳定电势值大小所排成的序列。由于不同金属材质的离子化倾向、稳定电势和它们的腐蚀速度大体上有着相同的排列顺序,即离子化倾向越大的金属,其稳定电势值越低,越容易发生腐蚀。随着海水环境和材料表面状态的不同,能够反映离子化倾向的稳定电势也有变动,但在一定条件下,金属材料的稳定电势值具有基本固定的数值。25℃下海水流速为4米/秒时各种金属材料的稳定电势值大小顺序见表。其中任何两种金属材料之间构成原电池时,稳定电势值较正的为阴极,较负的为阳极。

海水水质标准 (marine water

海水中各电解质(盐)的偏克当量电导公式经验常数*

偏克当量电导	a_{00}	a_{01}	$a_{02} \times 10^3$	a_{10}	$a_{11} \times 10^3$
λ_{NaCl}	51.36	1.73	6.37	-0.200	-13.4
$\lambda_{K^+ - Na^+}$	10.80	0.464	-0.627	0.119	-4.41
$\lambda_{Ca^{2+} - Na^+}$	-6.11	-0.225	-2.66	0.0275	2.32
$\lambda_{Mg^{2+} - Na^+}$	-5.15	-0.391	-2.99	-0.123	5.34
$\lambda_{SO_4^{2-} - Cl^-}$	-18.65	-0.445	-2.12	-0.0235	-1.62
$\lambda_{HCO_3^- - Cl^-}$	-18.6	-0.663	-4.27	-0.112	5.02
$\lambda_{NO_3^- - Cl^-}$	-0.0754	-0.246	-1.65	-0.108	3.89

* 对除NaCl以外的电解质BC,其偏克当量电导公式中各经验常数利用此表数据按下列公式计算:

$$\lambda_{BC} = \lambda_{NaCl} + \lambda_{B - Na^+} + \lambda_{C - Cl^-}$$

海水中金属材料的确切电势值

材 料	稳定电势, 伏 (相对饱和甘汞电极)	材 料	稳定电势伏 (相对饱和甘汞电极)
锌	-1.03	90Cu-10Ni, 0.82Fe	-0.28
铝3003-(H)	-0.79	70Cu-30Ni, 0.47Fe	-0.25
铝6061-(T)	-0.76	钝态不锈钢, 430型	-0.22
铸铁	-0.61	青铜, M	-0.23
碳钢	-0.61	镍	-0.20
活化态不锈钢, 430型	-0.57	钝态不锈钢, 410型	-0.15
活化态不锈钢, 304型	-0.53	钛(粉末冶金法制备)	-0.15
活化态不锈钢, 410型	-0.52	银	-0.13
海军黄铜(轧制)	-0.40	钛(氧化物法制备)	-0.10
铜	-0.36	哈斯特劳依C	-0.08
红色黄铜	-0.33	蒙乃尔400	-0.08
青铜, G	-0.31	钝态不锈钢, 304型	-0.08
海军黄铜	-0.29	钝态不锈钢, 316型	-0.05
		钴	-0.04
		铂	±0.15

quality standard) 此标准为贯彻《中华人民共和国环境保护法(试行)》，防止和控制海水水质污染，保障人体健康，保护海洋生物资源，保持生态平衡，保证海洋的合理开发利用而制订。此标准由国家海洋局提出，经国务院环境保护领导小组批准，并于1982年发布。

本标准适用于中华人民共和国管辖的一切海域的海水水质管理。

按照海水的用途，海水水质要求分为三类：第一类适用于保护海洋生物资源和人类的安全利用（包括盐场、食品加工、海水淡化、渔业和海水养殖等用水），以及海上自然保护区。第二类适用于海水浴场及风景游览区。第三类适用于一般工业用水、港口水域和海洋开发作业区等。

各类海水水质标准列于表中：

海水水质要求

	第 一 类	第 二 类	第 三 类
悬浮物质	人为造成增加的量不得超过10毫克/升	人为造成增加的量不得超过50毫克/升	人为造成增加的量不得超过150毫克/升
色、臭、味	海水及海产品无异色、异臭、异味		海水无异色、异臭、异味
漂浮物质	水面不得出现油膜、浮沫和其他杂质		水面不得出现明显的油膜、浮沫和其他杂质
pH	7.5—8.4	7.3—8.8	6.5—9.0
化学耗氧量	<3毫克/升	<4毫克/升	<5毫克/升
溶解氧	任何时候不低于5毫克/升	任何时候不低于4毫克/升	任何时候不低于3毫克/升
水温	不超过当地、当时水温4°C		—
大肠菌群	不超过10000个/升(供人生食的贝类养殖水质不超过700个/升)		
病原体	含有病原体的工业废水、生活污水须经过严格消毒处理，消灭病原体后，方可排放		
底 质	砂石等表面的淤积物不得妨碍种苗的附着生长		
	溶出的成分应保证海水水质符合表1、表2的要求		
有害物质	应符合表2规定的最高容许浓度要求		

海水中有害物质最高容许浓度

序号	项目名称	最高容许浓度, 毫克/升		
		第一类	第二类	第三类
1	汞	0.0005	0.0010	0.0010
2	镉	0.005	0.010	0.010
3	铅	0.05	0.10	0.10
4	总 铬	0.10	0.50	0.50
5	砷	0.05	0.10	0.10
6	铜	0.01	0.10	0.10
7	锌	0.10	1.00	1.00
8	硒	0.01	0.02	0.03
9	油 类	0.05	0.10	0.50
10	氰化物	0.02	0.10	0.50
11	硫化物	按溶解氧计		
12	挥发性酚	0.005	0.01	0.050
13	有机氯农药	0.001	0.02	0.040
14	无机氯	0.10	0.20	0.30
15	无砷磷	0.015	0.030	0.045

注: 无机氮和无砷磷为防止暖流内湾海域产生“赤潮”的限制值; 海水中放射物质应符合 GBJ8-74《放射防护规定》中露天水资源的限制浓度

《海水分析方法》(《methods of seawater analysis》)(英) 专著。1976年出版, 1982年译成中文。由 K. 格拉斯霍夫主编。书中介绍了有关海水分析的采样、过滤、贮存等技术, 以及海水盐度、氯度、氧、硫化氢、硫

代硫酸根、pH、碱度、总二氧化碳、营养要素、痕量金属、主要组分、有机组分等的分析方法, 还讨论了海水自动分析技术及其应用的问题。

《海水分析化学》(analytical chemistry of sea water)

见海洋分析化学

《海水化学》(Chemistry of sea water) 本书系日本东海大学编辑出版的《海洋科学基础讲座》之十。由堀部纯男等人编写, 1970年出版。此书已译成中文。

书中包括海水的物理化学和物质的循环两部分。系统地收集和整理了有关内容的大量资料, 尤其比较完整地介绍了日本海洋化学家的研究成果。

海水化学组成的动力学模型

(kinetic model for the chemical composition of sea water) W.S. 布勒克尔1971年提出的。L.G. 赛冷和 R.M. 加勒尔斯等人提出的模型(见海洋化学组成的模型、海水化学组成的热力学模型), 其基础就是海水和沉积物之间已达成热力学平衡, 这些作者认为海水具有均匀的化学组成。而布勒克尔则指出, 尽管海洋中发生的过程有趋于平衡的倾向, 但这种理想的平衡状态, 实际并未达到。海水中许多反应的速度很慢并且很少象实验室中那样可逆地进行。例如深海沉积物的同位素组成及矿物组成, 常常并不象与其上复水建立平衡时所应有的那样, 沉积物的孔隙水组成很少表现出因与邻近的硅酸盐相互作用而发生改变的证据。此外, 生物在海洋环境中制造出热力学上不稳定的物质, 这些物质已构成深海沉积物的组分。这样, 考虑海水组成时动力因素与物质平衡都不应忽视。

在真实海洋的表层水中, 某一给定元素的浓度相当均匀恒定, 但表层水相

对于深层水来说,被生物固定的元素短缺;由北大西洋经印度洋到北太平洋深

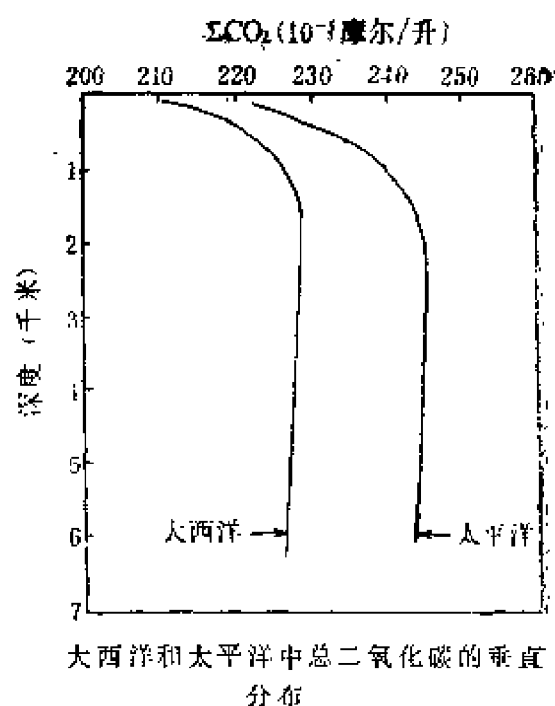
海水中明显为海洋生物利用的元素的浓度(微克/升)分布

元素	表层水	大西洋深层水	太平洋深层水
P	<0.02	0.17	0.25
N	<0.2	2.1	3.3
C	206	227	248
Ca	1000	1004	1009
Si	<100	1000	5000
Ba	9	12	27

层水中一些元素的浓度增加。图和表中的数据表示出某些元素的上述分布特性。

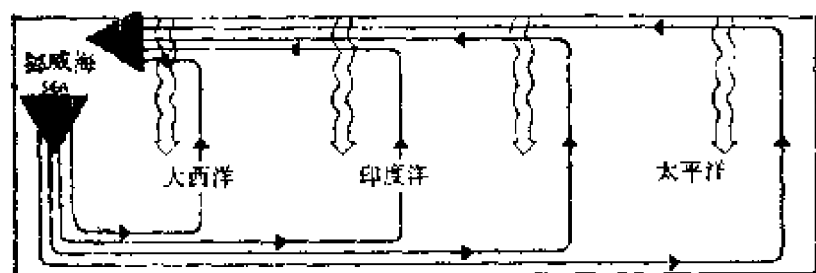
上述分布型式不难作出定性的解释。以磷为例,大洋深层水中磷含量平均比表层多10倍当垂直混合作用消除这种差别时,达到表层的磷必定为生物所消耗,磷又以颗粒物的形式从表层下沉到深层,深层的生物又消耗下沉的碎屑,把磷还给深层水。这就导致表层浓度低,深层浓度高的现象。

其次,北大西洋不含磷的表层水下沉至深层并移向南北,在那里与在威德尔海形成的深层水会合之后,经印度洋向太平洋运动,当它向阿留申岛弧前进时,深海流不断涌到表层而失水。这种回流水所携带的大部分磷为生活在表层水中的植物“吃掉”,再以颗粒物的形式回到深海流中(见图)。这样,大洋中上述特有的混合方式就把这些元素从表层“赶到”深层,并且一直“赶到”北



大西洋和太平洋中总二氧化碳的垂直分布

太平洋去了。生物“过盛”的作用限制了表层水(和北大西洋深层水)中这些元



自北大西洋向太平洋设想的垂直断面图
实线表示海洋环流型式 波状线表示
颗粒物下沉

素短缺的程度,并使其具有上述的分布特性。

在海水化学组成的动力学模型中,认为控制海水中元素浓度的因素还有个别组分供给的速率,垂直混合的速率等等。

这样与海水组成的热力学模型不同,本模型预料海水化学组成要随时间而发生变化。如对这些动力学因素有了更好的了解,也可能预见人类对海洋的影响。

海水化学组成的热力学模型 (thermodynamic model for composition of sea water) 在海洋化学上常把海水看作是一种电解质溶液。它的化学是由其中11种主要离子(见主要元素)决定的。这11种主要离子占溶解成分的99.5%以上。R. M. 加勒尔斯和M. 汤普森1962年用平衡计算的方法, 得出主要离子在其各种可能存在形式之间分布的情况(见表), 这就是海水化学组成的热力学模型。实际上他们只计算了七种主要离子即 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- (包括

CO_3^{2-})。计算时, 假定 Cl^- 不与任何阳离子发生强烈作用。即 Cl^- 全部是游离的, 并假定 K^+ 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 也不发生任何形式的络合作用(计算中对“络合物”和“离子对”这两个概念未加区分), 计算结果如表所示。从表中的数据可以看出, Na^+ 和 K^+ 是不络合的, 只有10—15%的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 结合成离子对, 相反除 Cl^- 以外, 所有阴离子都强烈地络合, 绝大多数的 CO_3^{2-} , $1/3$ 的 HCO_3^- 和接近一半的 SO_4^{2-} 与各种阳离子结合成离子对。

加勒尔斯和汤普森的计算虽然只包

25°C, 1大气压下盐度为19pH为8.1的海水中主要离子存在形式的分布

离 子	总浓度(m)	自由离子(%)	Me-SO ₄ (%)	Me-HCO ₃ (%)	Me-CO ₃ ²⁻ (%)	
Ca ²⁺	0.0104	91	8	1	0.2	
Mg ²⁺	0.0540	87	11	1	0.3	
Na ⁺	0.4752	99	1.2	0.01	—	
K ⁺	0.0100	99	1	—	—	
离 子	总浓度(m)	自由离子(%)	Ca-阴离子 (%)	Mg-阴离子 (%)	Na-阴离子 (%)	K-阴离子 (%)
SO ₄ ²⁻	0.0284	54	3	21.5	21	0.5
HCO ₃ ⁻	0.00238	69	4	19	3	—
CO ₃ ²⁻	0.000269	9	7	67	17	—

括了七种主要离子, 并且计算时所用的平衡常数和单独离子活度系数(见单独离子活度系数)也不够准确, 但实验证明, 他们提出的海水化学模型可以作为真实情况的一级近似。

随后又有很多人对此作了深入的研究, 计算方法更加完善, 计算范围也扩大了, 但与上述结果极为类似。

海水化学资源 (chemical resources of seawater) 海水中有利用价值的化学物质。已发现海水中有80多种元素, 由这些元素组成的化合物不计其数。但目前只有淡水、重水、食盐、镁及其化合物、溴、钾等少数几种可以经济地提取。其他物质尚未找到合适的回收方法, 故只能算作潜在资源。

淡水 由于人口的增长和工农业的迅速发展, 世界上许多地方淡水供应不足, 并且日趋严重。在这种情况下, 靠近海洋的地方就可以把海水脱盐(亦称海水淡化, 见海水脱盐)以生产淡水。目前世界上有许多海水淡化工厂。有些地方象波斯湾国家, 淡水的主要来源就是海水脱盐。

重水 氘的氧化物叫重水。氘比普通的氢多一个中子, 称为重氢。重水可以作核反应的减速剂, 而重氢是制造氢弹的原料。重氢的核聚变反应可以释放巨大的能量, 甚至比铀裂变的反应放出的能量多得多。海水中重水总量为200万亿吨左右, 因此世界海洋能提供足够的能量。

食盐 海水含食盐总量5亿亿吨左右。食盐不仅供人食用, 更主要的它可以制造氯气(Cl_2)、烧碱(NaOH)和氢气(H_2), 这些都是化学工业的基本原料, 因此称为“化学工业之母”。

镁 海水中蕴藏着1700多万亿吨镁, 它也是用不完的资源。镁可以用在水泥、橡胶、纺织、金属、化学和建筑工业上。碱性氧化镁耐火材料是钢铁工业所必须的。此外镁还是制造飞机、快艇和汽车的材料, 而且还可以作火箭的燃料。

钾 钾在海水中的总含量为550万亿吨, 远远超过陆地上钾矿的贮量。钾的主要用途是制造钾肥。全世界每年需向土壤中施钾肥2500万吨。因此多年以来特别是那些缺乏钾矿的国家都在积极研究海水提钾(见海水提钾)。

溴 溴在岩石圈分布广泛, 但丰度很低, 不到0.1ppm。陆地上仅石油废水、井盐苦卤和地下浓盐水中少量的溴。而海水中溴的浓度为67ppm, 海水中溴的总贮量为92万亿吨, 是溴的主要工业来源, 所以它有“海洋元素”之

称。溴可用于医药、农药、杀虫剂、灭火剂、工业溶剂, 它也是精炼石油制造燃料的原料。在美国大约有75%的溴, 被用于制造二溴乙烷, 把它放在汽油中可以避免铅在气缸内壁、活塞和发火栓里沉积。

目前每年从海水和苦卤中生产淡水、重水、食盐、金属镁和它的化合物以及溴等共三亿多吨, 价值十几亿美元。

除了上述正在开发利用的物质以外, 海水中还含有45亿吨铀, 800多亿吨碘, 这些物质有很大的应用价值, 所以人们正在寻找提取这些物质的方法。

海水比电导 (conductivity of seawater) 表明海水导电能力的物理量。又称(绝对)电导率, 其量值等于长1米, 截面积为1平方米的海水的电导, 单位是西/米。海水比电导和海水中的离子种类, 各离子浓度(这两者简称海水离子组成), 温度和压力等因素有关。若以海水氯度或盐度近似表示海水的组成, 则一个大气压力下的海水比电导可表示成温度和氯度(或盐度)这两个变量的函数。1934年B.D.托马斯及其同事提出了比较经典的大洋海水比电导数据。他们曾精密地测定了温度0—25℃和氯度1.476—21.398的天然海水和冲淡海水的比电导。其测定精度为0.01(相应于氯度0.02)。他们所得的经验公式如表。式中 c 为海水比电导(1/欧·厘米), Cl 为海水氯度。

P.K.韦尔1964年利用上述数据归纳出一个更简单的经验公式:

$$\begin{aligned} \log(c \times 10^3) = & 0.57627 \\ & + 0.892 \log(Cl) - 10^{-4} T \\ & [88.3 + 0.55T + 0.0107T^2 \\ & - (Cl)(0.145 - 0.002T \\ & + 0.0002T^2)] \end{aligned}$$

大洋海水比电导与温度和盐度的关系

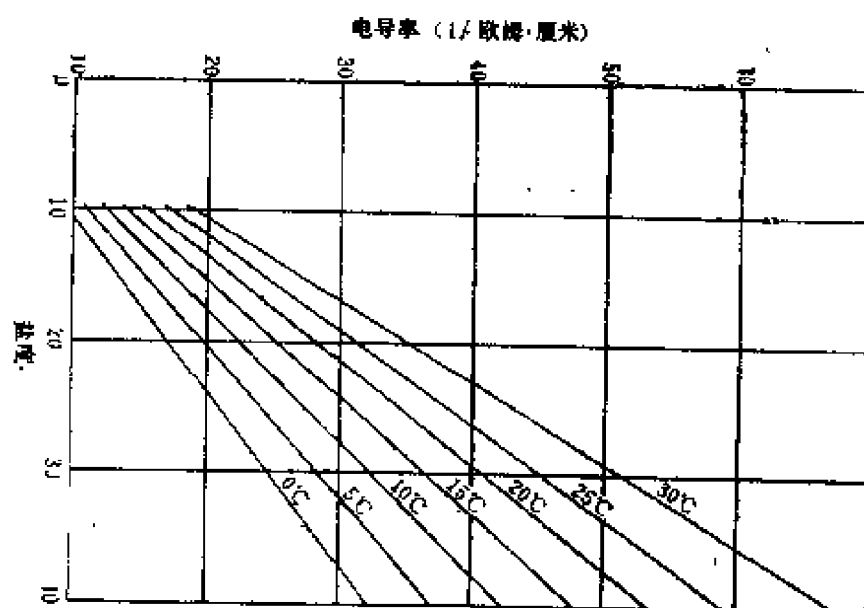
0°C	$c = 1.7875 \times 10^{-3}(Cl) - 2.9596 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 1.127 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 1.902 \times 10^{-8}(Cl)^4$
5°C	$c = 2.0818 \times 10^{-3}(Cl) - 3.6859 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 1.449 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 2.520 \times 10^{-8}(Cl)^4$
10°C	$c = 2.3749 \times 10^{-3}(Cl) - 4.1334 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 1.554 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 2.643 \times 10^{-8}(Cl)^4$
15°C	$c = 2.7009 \times 10^{-3}(Cl) - 5.1390 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 2.097 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 3.829 \times 10^{-8}(Cl)^4$
20°C	$c = 3.0191 \times 10^{-3}(Cl) - 5.6253 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 2.181 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 3.814 \times 10^{-8}(Cl)^4$
25°C	$c = 3.3824 \times 10^{-3}(Cl) - 6.2481 \times 10^{-5}(Cl)^2 + 2.371 \times 10^{-6}(Cl)^3 - 4.049 \times 10^{-8}(Cl)^4$

式中 $T = 25 - t$ °C,

公式适用范围:

盐度 17—20, 温度 0—25°C, 公式计算结果与托马斯等人实验测定值偏差小于 0.1%。

从上述公式可见, 海水比电导明显的随温度而变化, 其温度系数与温度和盐度 (或盐度) 有关。粗略地说, 温度升高 1 摄氏度, 海水比电导增加 2%。下图为在不同温度下海水



在不同温度下海水电导率与盐度关系

电导率 (1/毫欧姆·厘米) 与盐度的关系, 它们成近似直线关系。

压力对海水比电导的影响比温度小得多, 平均约 1×10^{-5} /分巴, 因此对百米深度以内的海水, 不用考虑压力的影响; 而对千米以上深度的海水, 就不能

忽视压力的影响了。根据 A. L. 布雷德肖等的实验结果, 可用下列比值函数表示压力对海水比电导的影响:

$$\alpha = \frac{A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3}{1 + B_1 t + B_2 t^2 + B_3 R + B_4 R t}$$

式中各系数及其他参数为:

$$A_1 = 2.070 \times 10^{-5};$$

$$B_1 = 3.426 \times 10^{-2};$$

$$A_2 = -6.370 \times 10^{-10};$$

$$B_2 = 4.464 \times 10^{-4};$$

$$A_3 = 3.989 \times 10^{-15};$$

$$B_3 = 4.215 \times 10^{-1};$$

$$B_4 = -3.107 \times 10^{-3};$$

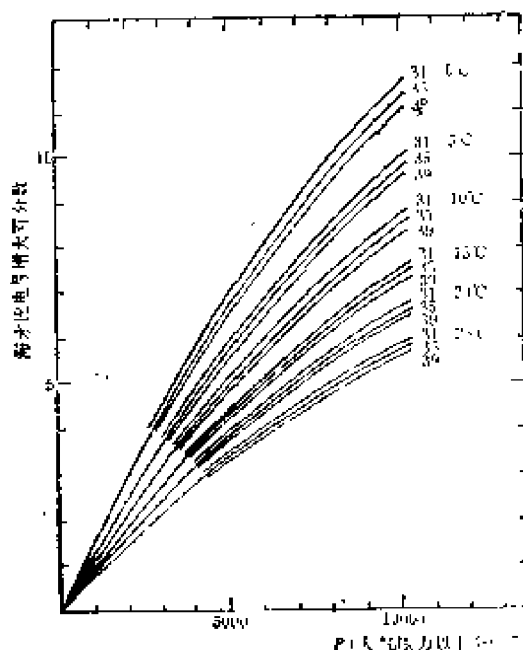
$$R = \frac{C_{S,t,p}}{C_{35,15.0}}$$

(见海水相对电导率)

t 摄氏度 (1968年国际实用温标
“ITS-68”)

P 压力 (分巴)

而 α 为海水比电导增大分数,它相应于将1个大气压力、盐度为 S 、温度为 t 的海水在恒温恒盐下,将压力增大 P 分巴后海水比电导增大分数。以比电导增大百分数对 P 作图。由此图可以看出,在海洋的压力和温度范围内,海水比电导增大的百分数不大于12%。



海水比电导随压力增大而增大的百分数
海水中存在的离子对海水比电导有
不同程度的影响见下表。

海洋中海水电导率的分布和变化,

主要离子	当量浓度 (克当量/升)	重量百分数	电导贡献%
Na^+	0.483	30.7	29.0
Mg^{2+}	0.109	3.7	2.7
Ca^{2+}	0.021	1.2	0.77
K^+	0.010	1.1	1.1
Sr^{2+}	0.0001	0.0	0.001
Cl^-	0.558	55.2	54.0
SO_4^{2-}	0.057	7.7	2.3
HCO_3^-	0.002	0.1	0.06
B^-	0.001	0.2	0.12
合 计		99.9	100.054

是影响海水电性质和海洋电环境的重要因素,它和电磁波在海洋中传输时的衰减特性和相位特性密切相关,影响着海洋中的通讯和导航。海水电导和海水中的离子、分子微观组成及结构等因素有关,因此通过测量电导,可以研究海水中的离子、分子间的平衡过程,探讨海水的微观结构。人们对海水电导的研究,至少有80多年的历史,但主要着重实用方面——利用海水电导测定海水的盐度。近代已进一步完善了电导测盐的方法原理,使其成为测量海水盐度的精确方法,并已在海洋调查和研究中发展了多种式样的电导测盐仪器。

海水电导率比 (conductivity ratio of sea water)

见海水相对电导率

海水有机分析 (organic analysis of seawater) 测定海水中有有机物质的组成、含量和结构的分析方法。研究海水有机化学的基本手段之一。海水中的有机物质为复杂混合物,总浓度低(一般低于5ppm,个别化合物的含量可为ppb级或更低),分子量分布宽,化合物种类多(远超过无机化合物),并和大量无机盐(25 000—35 000ppm)共存。这些因素使海水有机分析成为困难项目。主要分析内容为:(1)有机元素和总质量参数的测定。元素分析指碳、氮、磷含量的测定。有机碳是表征有机物质总含量的基本指标;有机氮和有机磷的含量能提供有机物质的组成或性质的资料,并作为营养要素循环的参数。其他的总质量参数包括有机物质的可氧化性(例如化学需氧量、生化需氧量等)、紫外吸收强度的测定等,但一般只用于近岸海域;(2)单类化合物和个别化合物的测定。如碳水化合物、氨基酸、脂肪酸、维生素、甾醇、烃类、卤代烃等。根据分析的要求和方法的能

力,在测定类别化合物时能同时得到个别化合物的分布、含量的数据。有少数特殊的比色法、酶促法和生物鉴定法等,能在海水试样中直接测定个别化合物的浓度,如尿素、维生素类、葡萄糖等。多数化合物的分析需经过分离、浓缩、分级等样品预处理步骤,使被测组分达到仪器可测的浓度范围,并与盐分、水和其他干扰物相分离。这些步骤如过滤或离心、有机溶剂萃取、吸附和共沉淀、气提或液上气体分析、超滤、透析、凝胶过滤、色谱分离等。有时需作化学预处理;(3)复杂组分的分子结构的测定。海水中已鉴定的具体有机化合物只占有机物质总量的10—20%,其余大部分属生化性质稳定、结构复杂的组分。海水有机分析的一项长远任务是测定这些组分的分子结构。

近代仪器分析法在海水有机分析中占有重要位置。如气相色谱法、液相色谱法、质谱法、气相色谱-质谱-计算机系统、荧光法、核磁共振分析、紫外和红外吸收光谱分析等。

海水有机分析对采样、样品贮存、样品预处理和分析过程都有严格的要求。应仔细预防在这些过程中外来物质的沾污和被分析组分的丢失。研究者须具有海洋生物化学、有机地球化学、海洋生态学和有机化学等方面的知识,才能对分析结果作出正确的解释。在缺乏标准分析程序或“仲裁”分析法的前提下,应该开展不同分析方法和不同实验室间的相互校准实验。

海水有机物质 (organic matter in sea water) 简称海水有机物。指存在于海水中的不同形态的有机物质。按0.45微米滤膜过滤时的特性,分为溶解有机物(DOM,能穿过滤膜者)和颗粒有机物(POM,为滤膜阻留者),后者(包括活的生物体在内)的

海洋中有机物质的输入量、贮藏量和损失量

贮藏量	
溶解有机碳(取700微克碳/升)	1×10^{15} 克碳
颗粒有机碳(取20微克碳/升)	3×10^{16} 克碳
浮游生物	5×10^{14} 克碳
年输入量	
净初级生产量(取面碳量为100克碳/米 ² ·年)	3.6×10^{15} 克碳
降雨(取1毫克碳/升)	2.2×10^{14} 克碳
河流(取5毫克碳/升)	1.8×10^{14} 克碳
降解有机物质的年输入量	
浮游植物释放(生产量的10%)	3.6×10^{15} 克碳
来自浮游植物的稳定物质(生产量的5%)	1.8×10^{15} 克碳
沉积中的损失量	
近岸沉积	2.7×10^{12} 克碳
深海沉积	9.2×10^{13} 克碳

总含量一般比前者低一个数量级以上。按来源分为海源有机物(本地有机物)和陆源有机物(外来有机物);大洋水中的有机物主要是在海洋中生产的。按降解的难易分为不稳定(易变)有机物和稳定有机物。按分子量大小分为低分子量有机物和高分子量有机物等。其含量一般以有机碳表示,通常在海水中的浓度范围为0.5—3.0毫克碳/升。

海水中的有机物主要是生物合成的产物以及代谢、分解作用的中间物。其来源有两方面:(1)现场生物合成。包括浮游植物的光合作用、生物体的分泌、排泄、死亡和分解过程等;(2)由陆地通过河流和大气的输入。包括陆地天然产物和人类活动所造成的有机污染物的输入。其去向包括异养同化、化学降解、释入大气和进入底沉积等。现场浓度决定于输入和输出之间的相对速度。通常在近海或生产力高的表层水中浓度较高,波动较大;在海洋表面微层中有明显的富集现象;在数百米以下的深层水中浓度较低,比较恒定。附表中的

数据为对主要输入、输出和贮藏量的估计。

有机物质与海洋中的生物学过程、化学过程、物理过程等有重要关系。例如影响初级生产力,为海洋生物提供有机营养、化学通讯物质、维生素等;有机物质影响海水的颜色和透明度,使海水具有起泡性质;海-空界面上的有机膜层,直接影响海洋表面的物理化学性质和海-空交换过程;DOM在悬浮物上的吸附作用、对疏水化合物的增溶作用、对金属离子的络合作用以及POM对金属元素的吸附浓缩作用,都直接涉及到作用物在海洋中的迁移平衡。有机物质的氧化过程将影响到海水的氧化还原电位,后者又深刻影响生物学和化学过程。

海水有机物的分子组成极为复杂。已经检出并能确定其平均浓度级位的化合物(或化合物类别)有碳水化合物、氨基酸、脂肪酸、维生素、尿素、氯代烃、总烃、乙醇酸、肌酸等,但其总和只占有机物质总量的10—20%。

海水有机物组成 (organic composition of seawater) 一般指海水中溶解有机物的分子类别及其含量。海水中有机物质的总浓度甚低(0.5—3.0毫克碳/升),但组成极为复杂。目前能够鉴定并确定其平均含量的有机化合物主要有氨基酸、糖类、脂肪酸、尿素和维生素等(见表),它们只占有机物总量的一小部分。根据分解实验、碳同位素分析、有机碳垂直分布的特征及其他间接的证据,海水中溶解有机物的大部分为能抵抗微生物降解或化学氧化的稳定化合物,这是一类结构复杂的水腐植质。

海水中溶解有机化合物的平均组成

组 分	在海水中的浓度 (微克碳/升)
维生素B ₁₂	0.0005
色 素	0.005
生 物 素	0.001
总脂肪酸	5
尿 素	5
总游离糖	10
总游离氨基酸	10
总 糖	200
结合氨基酸	50

海水同位素组成 (isotopic composition of seawater) 众所周知,水是由氢和氧组成的。但是,氢有三种同位素,即¹H——氕、²H——氘和³H(T)——氚;而氧也有三种同位素,即¹⁶O、¹⁷O和¹⁸O。这些同位素的平均丰度为:¹H——99.9844%,²H——0.0156%,³H—— 1×10^{-15} %;¹⁶O——99.760%,¹⁷O——0.042%,¹⁸O——0.198%。每10³水分子中,平均有320个HDO分子、420个H₂¹⁷O分

子和2000个左右H₂¹⁸O分子。由于这些水分子的质量不同,它们的物理和化学性质也有微小的差别。天然水在凝聚和蒸发过程中,由于同位素分馏作用,在气液相中氢、氧重同位素含量不同。因此,水同位素组成包含着它的形成条件的重要信息,这是研究天然水运动过程的理想示踪剂。

测定水同位素组成的经典方法是基于各种水分子密度的差别,这种方法的精度较低,而质谱法是目前测定氢、氧同位素组成最有效的方法。而氢的放射性同位素氚的测定则采用液体闪烁计数器等仪器测定放射性(见“氚”词条)。

海水占地球水圈总体积的90%,它的同位素组成是比较均匀的,在地质历史上变化也不大。大陆冰川规模的变化使海水的同位素组成发生了变化。不同作者估计,更新世期间¹⁸O的最大变化为0.5—1.5%。追溯到前寒武,一般认为,变化可达千分之几或更大。沉积作用大概使海水中¹⁸O含量减少3%,但这主要发生在前寒武时期,寒武纪以后,¹⁸O仅减少约0.6%。

就目前各海域的海水而言,同位素组成也比较均匀。一般表层海水的 δD 值大于-10%, $\delta^{18}O$ 大于-1%。蒸发作用强烈地影响水的同位素组成,因为轻同位素将在气相富集,使海水富重同位素。一般说来,盐度较浓的海水,其D和¹⁸O含量也较高。赤道附近海域的表层海水因强烈蒸发而富重同位素;而高纬度海域的表层海水的D、¹⁸O含量,因受冰融水的影响而偏低。但是500米以下,海水的D/H比值和¹⁸O/¹⁶O比值很均匀。

我国曾有人测定过福建厦门港和九龙江河口的水样。九龙江的 δD 值为-43.2,河口海水和河水混合, δD 值

为-38.5——10.1, 厦门港海水为-5.3——+1.8。

海水状态方程式 (equation of state for seawater) 表示海水特性的量叫作参数。描写海水状态的参数主要有质量、容积、密度(或比重和比容)、压力、温度和盐度等。海水状态方程式就是表示上述海水状态参数之间相互关系的数学表达式。

由于海水状态参数很多, 所以海水状态方程式的形式多种多样, 例如克努森海水状态方程式(见密度)、泰特-吉布森海水状态方程式(见比容)等等。

海水状态方程式在物理海洋学和化学海洋学研究方面具有重要的理论和实际意义。因为根据它可由已测定的海水状态参数计算未知的海水状态参数。例如海水密度和比容的测定, 目前多限于实验室内进行, 在海洋现场条件下进行测定是困难的。但根据上述二个海水状态方程式就可以由海洋现场调查中容易测定的温度、压力、盐度等计算出来。而密度和比容又可用于其他的海洋学计算, 例如它们有助于分析大洋水团的运动和分层现象。

此外由海水状态方程式, 还可以导出热力学函数, 如海水压缩系数和热膨胀系数等等。因此人们对海水状态方程进行了长期大量的研究。

海水物理化学 (physical chemistry of seawater)

见海洋物理化学

海水的化学模型 (chemical model for sea water)

见海水化学组成的热力学模型、海水化学组成的动力学模型。

海水的自净能力 (auto-purification ability of sea water) 海水自身消除污染的能力。污染物质入海后, 在海洋环境中物理的、化学的、生

物的和地质的综合作用下, 发生了种种反应过程, 对具体的水圈来说, 水体的移动、混合、浓差迁移、重力迁移和生物迁移等物理过程; 酸-碱中和、氧化-还原、分解-化合、沉淀-溶解、吸附-脱附、交换-洗脱、胶溶-凝聚、光化学反应、络合物的形成等化学和物理化学过程; 以及生物的吸收、排泄、代谢和分解等生物化学过程。通过上述过程, 使有毒物质分解、破坏、变化产生新的无毒物质, 或经稀释降低了污染物质的浓度。从而改善水质(见“水质”), 消除或减弱污染物质可能带来的种种危害。这种自然净化的能力也叫自净作用。

亿万年来, 人类从海洋得到取之不尽的食物和工业原料, 同时利用海洋廉价地处理废物, 但是海洋整体本身并未被严重的毒化、污染, 正是由于海洋具有巨大的自净能力。

海洋自净作用是一个很复杂的过程, 不同海区的自净能力强弱不一, 即净化速度的快慢不同, 这个差异是许多因素综合作用的结果。

海域自净能力的大小, 主要表现在净化速度的快慢, 有的直接用污染物浓度的下降率来表示, 有的则采用与污染物质含量有关的参数的变化率来表示。如对有机质污染, 通常把微生物的分解作用当作狭义的自净作用来看待, 所以习惯上选用生化需氧量、化学需氧量、溶解有机碳和溶解氧作为水质污染的主要参数。

海洋自净能力是巨大的, 但不是无限的。任意向海洋排污、倾废, 超过了海域自净能力, 就会造成严重污染。

海水的相对电导率 (relative conductivity of sea water) 又称海水电导[率]比, 通常有下列三种形式:

$$1. \quad R = \frac{C_{25.000}}{C_{25.000}}$$

式中 $C_{s,t,p}$ 为盐度 S , 温度为 t 摄氏度, 压力为 P 的海水样品的电导率, $C_{35,15,0}$ 是盐度 35, 温度 15 摄氏度, 压力为 1 个大气压的标准海水的电导率, R 为海水样品的相对电导率。这种海水相对电导率一般用于盐度的现场测量中。

$$2. \quad R_t = \frac{C_{s,t,0}}{C_{35,15,0}}$$

式中 $C_{s,t,0}$ 是盐度 S , 温度 t 摄氏度, 1 个大气压力下海水样品的电导率, $C_{35,15,0}$ 为同温同压下盐度为 35 的标准海水的电导率, 此种海水相对电导率 R_t 既用于实验室盐度的测定中, 也用于现场海水盐度的测定中。

$$3. \quad R_{15} = \frac{C_{s,15,0}}{C_{35,15,0}}$$

式中 $C_{s,15,0}$ 是盐度为 S , 温度为 15 摄氏度, 压力为 1 个大气压的海水样品的电导率, $C_{35,15,0}$ 为同温同压下盐度为 35 的标准海水的电导率。因此这种海水相对电导率 R_{15} 是 R_t 的一种特定形式, 主要用于实验室盐度测量中。

海水相对电导率亦是表明海水导电能力的一个物理量, 它比海水 (绝对) 电导率易于精密测量, 是近代发展电导盐度定义时所定义的物理量, 现已将它与海水的实用盐度确立了经验函数关系, 通过测量海水的相对电导率即可精确地测定海水的实用盐度 (见盐度)。

海水的演化 (evolution of sea water) 人们对海水的起源及演化的认识近 20 年有了很大进展。海水的演化可分为三个阶段。

早期海洋 (35 亿年以前)

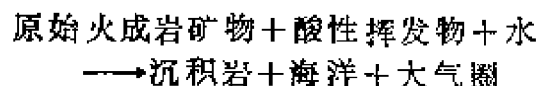
大约在 50 亿年以前, 由宇宙微粒凝聚而开始形成地球。此冷而未经分选的原始球体, 因放射性元素的衰变和伴随体积收缩位能和功能转化为热能而被加热, 产生液态铁的核心, 以及内部出现

分层 (地核、地幔和地壳) 现象。在地壳固化过程中, 由于地球内部的脱气作用, 有挥发性物质散发出来, 形成初始大气圈, 它含有 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S 、 HCl , 可能还有 N_2 以及少量其他气体。轻的气体 H_2 和 H 则逃出地球引力场, 逸向宇宙空间。地质时期来自地球内部的挥发性物质数量如表所示。

来自地球内部的挥发物的估计值
(单位 10^{20} 克)

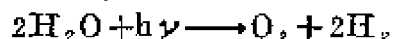
水	16 600
总碳 (以 CO_2 计算)	910
硫	22
氮	42
氯	300
氢	10
硼、溴、碘、氟等	4

原始地壳的温度约为 $600^\circ C$ 。几乎所有的化合物包括水都在大气中。当温度降至水的临界温度, 水开始冷凝, 形成早期的热水海洋。此时 HCl 已溶于其中, 浓度约为 $1M$, 大部分 CO_2 还在大气中, 海水中 CO_2 的浓度约为 $0.5M$ 。这个早期的酸性海水与地壳矿物反应, 溶出二氧化硅与几种阳离子, 其残渣主要是含铝粘土矿物, 它构成早期的海洋沉积物。导致形成早期海洋的化学过程可写成:



由此可以看出, 如果所有的酸性挥发物和水都是在地球史的早期放出来的, 并且其比例与今天的相同, 那么海水的盐度和体积那时就已经确定。

氧气 (O_2) 并非形成于地球内部的脱气作用。最早, 氧形成于大气圈 H_2O 的光解作用:



这里 $h\nu$ 代表紫外光的光子。生成的 H_2 很快逸失。 O_2 则与还原性气体反应,使大气圈遭到氧化,但大气圈达到今天的氧化状态,还是30亿年前出现生物光合作用之后才得以实现的。过渡阶段(35—15亿年前)

35—16亿年前的沉积岩性质表明,当时大气圈含氧量低于今天。这时沉积碎屑主要来自玄武岩质岩石,且侵蚀和沉积作用都是在缺氧条件下进行的,并形成含二价铁的矿物。如在前寒武纪含铁建造中,菱铁矿、铁蛇信石和燧石、黄铁矿共生。燧石以非晶质 SiO_2 沉淀下来,它与菱铁矿和铁蛇信石在25℃和1大气压下的 CO_2 平衡,分压为 $10^{-2.5}$,即10倍于今天的 CO_2 分压值,表明早期海洋(和大气)的 CO_2 浓度高于今天,而pH较低,钙浓度较高,并为非晶质 SiO_2 所饱和(120ppm)。

随海水蒸发,水向大陆转移,陆源物质经河流带入海洋,低价铁矿物氧化成为高价铁矿物。

现代海洋约在15—20亿年前,海洋达到现在的状况。在前寒武纪晚期出现硫酸钙沉积,表明酸性的气态硫化物已被中和为硫酸盐,沉积岩中出现三价铁,表明已有游离氧存在。

曾认为,海水中盐分系由大陆带入并积累而成。但计算表明海洋达到今天的盐度并不需很长时间(约八千万年),因此海洋实际上为一稳定态体系,由河流等输入的物质质量大致等于输出量,而且10亿年前即处于此种状态。

1961年L.G.赛冷提出,海水与石英、伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石、方解石和钙十字沸石以及大气处于平衡之中。海水组成由此种平衡来控制,其各主要成分的比例不变,但绝对浓度随NaCl浓度的不同,而有所增减。

海水浓缩物 (sea water concentrate) 海水经闪急蒸发或电渗析等方法生产淡水后得到浓缩,其含盐量大约提高2—3倍,这就是海水浓缩物。在电渗析过程中海水与离子交换膜发生作用除得到浓缩外,其组成也发生一定变化。海水浓缩物中氯化钠浓度可达190克/升,而海水中仅为27克/升左右。电渗析过程一般要除去一些 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,因此浓缩物含盐量中90%以上是氯化钠,而海水中氯化钠仅为77%左右。浓缩后 Na^+ 、 K^+ 重量比可达16,而海水为28。说明钾离子容易通过离子交换而得到富集,因而有利于钾的提取。

海水标准缓冲溶液 (sea water standard buffer) 1973年I.汉森建议,把特里斯,即三(羟甲基)胺基甲烷(用B表示),配在已知盐度的简易人工海水中,制成海水标准缓冲溶液。具体制法是:把10.00毫摩尔分子的特里斯与50.00厘米³C溶液和足够量的D溶液混合,配成总体积为100厘米³的缓冲溶液。这三种溶液的组成如表所示。为了比较,表中还列出了哥本哈根标准海水的组成。D溶液是一种简易的人工海水,其中只有六种离子,即 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。把1升D溶液中的100毫摩尔分子NaCl,换上100摩尔分子的HCl即得到C溶液。

这样制得的海水标准缓冲溶液的盐度为35。为了得到盐度为10, 20, 25, 30和40的标准缓冲液,可把C和D溶液中的 Na^+ 和 H^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度改变到原来的2/7, 5/7, 6/7和8/7倍。溶液C中 H^+ 浓度是0.1M,与盐度无关。

用这种缓冲溶液代替普通稀的缓冲溶液来用,使得与液体接界电位(见液体接界电位)有关的困难和误差大为减少,并改善了测定海水pH的精度。

标准海水、标准海水缓冲溶液、溶液C和溶液D组成的比较 (单位: 毫摩尔/千克)

物质种类	标准海水	标准缓冲溶液	溶液C	溶液D
Na^+	468.04	463	368	468
K^+	10.00	10	10	10
Mg^{2+}	53.27	54	54	54
Ca^{2+}	10.33	10	10	10
Sr^{2+}	0.10	—	—	—
Cl^-	545.38	550	548	550
SO_4^{2-}	28.20	28	28	28
Br^-	0.83	—	—	—
F^-	0.07	—	—	—
HCO_3^-	2.40	—	—	—
$\text{B(OH)}_3 + \text{B(OH)}_4^-$	0.143	—	—	—
H^+	—	—	98	—
B(特里斯)	—	5	—	—
BH^+	—	5	—	—

按汉森pH标度 (见汉森pH标度) 得出的各种盐度及各种温度下海水标准缓冲溶液的pH值列于表中:

海水标准缓冲溶液的pH值

S	t(°C)					
	5	10	15	20	25	30
10	8.675	8.510	8.350	8.196	8.047	7.903
20	8.694	8.525	8.363	8.206	8.055	7.908
25	8.705	8.535	8.372	8.213	8.061	7.913
30	8.717	8.546	8.381	8.221	8.067	7.918
35	8.731	8.359	8.392	8.231	8.076	7.925
40	8.545	8.571	8.404	8.241	8.085	7.933

海水资源化学 (chemistry of seawater resources) 海洋化学的一个分支学科, 它研究从海水中经济地提取有用物质的方法和所涉及的理论与技术问题。从分析化学的角度看, 海水中任何元素都可以分离提取出来, 这里不考虑经济效益。但在海水资源化学中是要顾及成本的。就是说从海水中提取的物质, 其成本不能高于从陆地上生产同样的产品, 否则就没有多大意义了。为了降低提取物质的成本, 寻找廉价的生产原料和动力, 以及研究经济合理的工艺流程是至关重要的。

海水热力学 (thermodynamics of seawater) 海洋化学的一个分支。研究海水中水和电解质的各种热力学性质。它把海水看作一种多组分电解质溶液, 用化学热力学的一般原理讨论水和电解质的相互作用和变化的规律, 以揭示海水中所发生的化学过程的实质, 其主要内容就是水和电解质的各种偏摩尔量, 例如熵、焓、自由能、体积、比热、膨胀系数和压缩系数等。

在海水热力学中, 常把海水体系当作二组分体系来考虑, 即一是溶剂水, 二是溶质—海盐, 这样作的根据就是: 无论海水的盐度如何变化, 其主要成份的比值是几乎不变的 (海水组成恒定性原理)。这样, 描述海水的性质就相当简化了。

海洋化学过程决定于温度、压力、组成、体积和能量这些主要变量之间的相互关系, 而海水热力学用相当简单的数学方法十分精确地确定了这些关系。海水热力学是海洋化学中基本的知识领域, 是深入了解和掌握海洋中化学过程的基础。

《海水热力学》(«thermodynamics of seawater») 一部专著。作者为J.V. 莱耶德克尔斯。原书1976

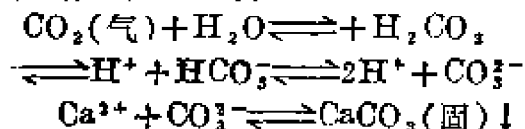
年出版。已译成中文。

本书把海水看作是一种多组分电解质溶液, 应用热力学原理讨论海水各组分之间的相互作用和变化规律, 以揭示海水中所发生的过程实质。全书共分两册, 非常详细地讨论了海水中各组分——水和电解质的偏摩尔量。第一册主要论述熵、体积、膨胀系数和压缩系数; 第二册中论述自由能、焓和比热。

在这部理论专著中, 作者不是简单地概括文献资料, 而是对已发表过的工作作了一定的选择, 并提出新的理论和概念。实际上, 书中很大一部分内容就是作者自己的工作。

海水pH值 (pH value of seawater) 在一定实验条件下测得的一个量, 其定义为氢离子活度 (a_{H^+}) 的负对数, 即 $pH = -\log a_{H^+}$ 。但很难说出pH的确切含义 (见索伦森pH标度、pH的惯用活度标度)。

海水通常呈弱碱性, 其pH值一般在7.5—8.6之间。海水中 CO_2 的各种形式间存在如下平衡:



这些平衡过程控制着海水的pH值, 海水具有一定的缓冲能力。海水中 CO_2 含量越高, CO_3^{2-} 含量越小其pH值越低。反之, 如果 CO_2 从海水中逸出或 CO_3^{2-} 含量增加, 则pH值增大。海生植物的光合作用, 生物的呼吸作用, 碳酸盐沉淀及溶解, 海水温度及盐度的变化等均能影响海水pH值, 导致pH值有比较明显的分布规律性。

和大气接触的表面水, 其pH值的变化在较大程度上取决于海水的温度、盐度和大气 CO_2 的分压。因为 CO_2 在海水中溶解度随温度、盐度增高而降低, 随大气中 CO_2 分压升高而增加。

pH值随深度而改变,在海面以下,对流影响较小的水层中,海水中的 CO_2 不能与大气发生直接的交换作用,pH值大小主要取决于海生生物活动和底质的化学作用。夏季,植物的光合作用强烈, CO_2 大量地被消耗,pH值最大。冬季光合作用弱,pH值最小。深海由于有机物分解, CO_2 含量较高,所以pH值较低。在海藻繁茂的沿岸区pH值年变化幅度为0.5—1.0pH单位,外海可达0.3—0.5pH单位。

在缺氧情况下海水中所含游离 CO_2 较高,pH值接近7.7。在某些特殊海湾、河口和工业废水排出的地方以及有 H_2S 出现的孤立海盆,其pH值可接近于7,甚至达到酸性范围。

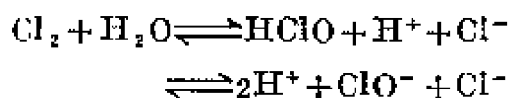
早期用比色法测定海水的pH,灵敏度较差,并需进行盐误差校正。目前多用玻璃电极测定pH。

海水预处理 (pretreatment of sea water) 又称海水前处理,是海水资源利用的第一个步骤。其目的是为生产过程提供洁净的符合特定物理化学指标的海水。海水预处理可分灭菌、沉降、过滤、软化和脱气等环节,由于生产目的和工艺过程不同,这些环节并非都是必须的。

海水含有3.5%左右的溶解盐类,此外还有数量不定的菌藻、微生物、有机及无机悬浮物,以及溶解气体等等。后边这几种物质在生产过程中都将产生各种不同的危害。例如菌藻和微生物,能附着在提取设备或所用的吸附剂上生长繁殖,增加输送的能量损失,产生堵塞作用。菌藻和微生物还要腐蚀设备,它们在砂滤池中繁殖,能使砂粒结块,增大过滤阻力,破坏砂滤结构。微生物还能破坏电渗析装置中的离子交换膜,减少膜的寿命。悬浮颗粒更能使膜或吸附剂发生堵塞,破坏正常操作。海水中

的 O_2 和 N_2 能降低传热速度, O_2 在热海水中能使设备腐蚀。 CO_2 能引起钙、镁沉淀生成垢(见垢)。

往海水中直接通入氯气(Cl_2),即可灭菌, Cl_2 水解



产生次氯酸根,它具有很强的氧化作用,能杀死各种菌藻及微生物。

海水中悬浮的粗大颗粒,可因其自身重力作用而沉落下来,这一过程,即为沉降。这是海水预处理中设备简单、应用普遍的一种方法,但它只能除掉较大的颗粒。

过滤即在压力的作用下,海水通过过滤介质(由具有大量毛细孔道的物质所组成)而将悬浮于其中的固体颗粒截留下来。它是除去海水悬浮物的一种有效方法。软化就是用离子交换或化学沉淀法,除去海水中的钙、镁离子以免由于生产过程中海水温度、浓度、pH等变化而析出沉淀,从而扩大操作范围。

·脱气可参看有关词条。

海水淡化 (desalination of sea water) 又称海水脱盐。利用物理、化学或生物学方法,将海水中的溶解盐脱除,使之转化为供人类生活或工农业应用淡水的一种技术。

海水的含盐量约为3.5%。实际的脱盐程度只是把溶解盐脱除至一定含量,以满足特定的要求即可。例如国际卫生机构规定的饮用水标准在500ppm以下。

淡化方法由水和其中的溶解盐特性所决定,从海水中除去盐或者取出水均可达到淡化目的。至今已研究和发展的淡化方法已有几十种,其中,蒸馏法、电渗析法和反渗透法已经投入工业规模的生产。尤其是多级闪急蒸馏法应用最

为普遍, 约占世界总淡化水量的70%以上。

各种淡化方法都涉及水的相变, 或者水与溶解盐之间的相对扩散作用。水的迁移需要反抗一定的阻力, 故此各淡化方法都要提供相应的能量作为驱动力。蒸馏法的驱动力与温度差有关, 电渗析与电位差有关, 而反渗透则与压力差有关。由海水和淡水的平衡蒸气压计算, 在25℃, 盐度为34.3的海水淡化理论最小能量为5.077千焦耳/米³。实际上目前各种淡化方法本体的所需能量远大于此值。除了实际情况与理想条件的差别之外, 主要原因是淡化的技术问题, 因此改进技术, 降低能耗仍是海水淡化的最大课题之一。

海水淡化是一项近代新兴的工业, 对解决沿海干旱地区、孤立岛屿和矿区、人口稠密的工业集中的城市, 以及各种海上活动的淡水源具有重大的意义。目前, 全世界海水淡化的日产水量估计达700多万吨, 大型淡化装置(日产95吨以上)2千多台(1980年6月统计数据)。

海水淡化的理论耗能量 (theoretical energy consumption for desalination of seawater)

见海水脱盐的最小能量。

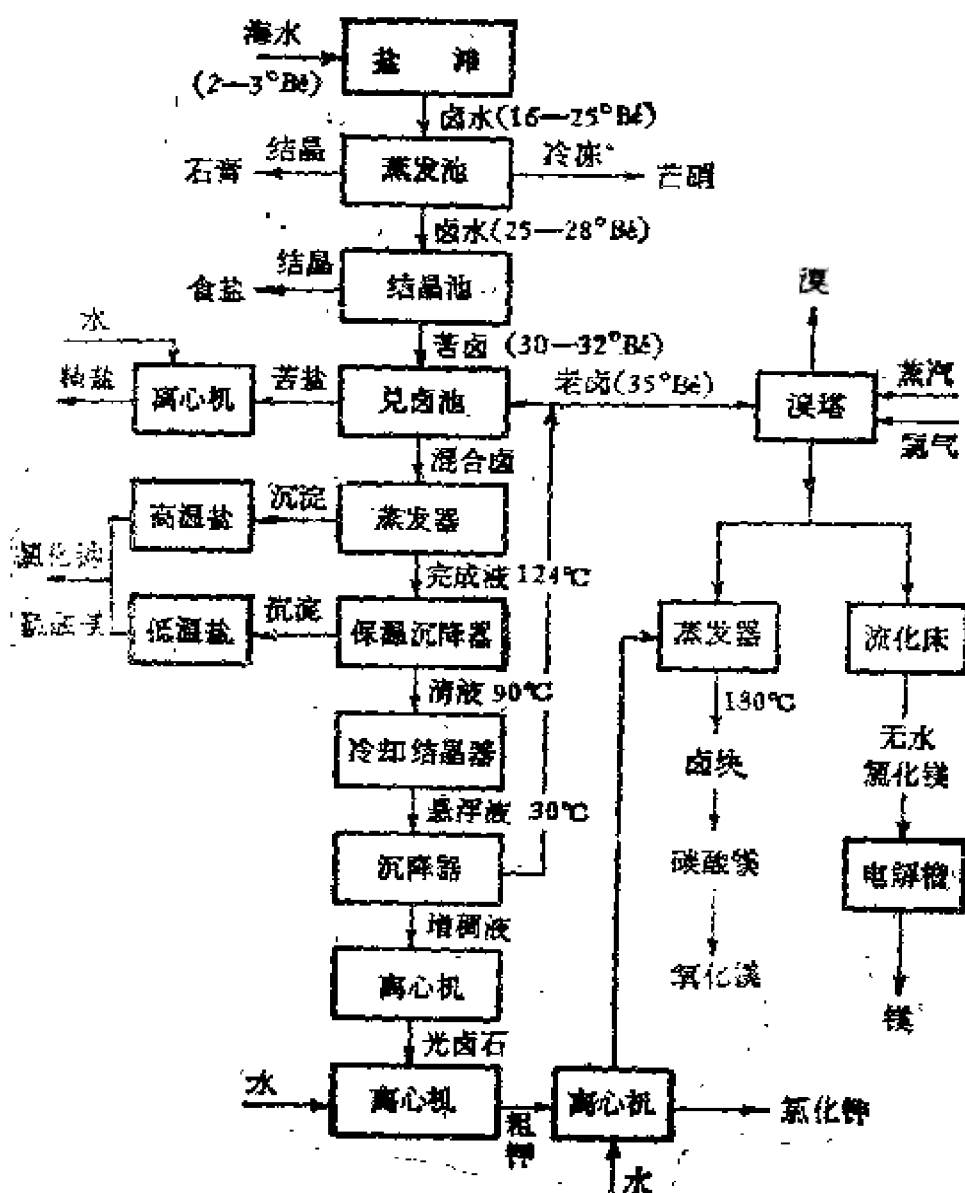
海水脱盐的最小能量 (minimum energy for desalting sea water) 亦称海水淡化的理论耗能量。海水脱盐是分离海水中盐与水的过程, 不管采用何种方法, 或是经过何种途径, 盐与水的分离过程都是一个反自发过程, 必须消耗能量。实际脱盐过程就是将浓度为 C_0 的海水变成浓度为 C_1 的淡水和浓度为 C_2 的浓海水, 即:

海水(C_0) \longrightarrow 淡水(C_1) + 浓海水(C_2)
此过程所需能量与过程可逆程度、温度以及三者的浓度 C_0 , C_1 和 C_2 有关。在可逆过程中所需能量最小, 等于盐和水在终态与始态的自由能之差, 这就是海水脱盐的最小能量。此最小能量随着从海水中除去的水量增加而增加, 也随温度增加而增加(见表)。

实际上当然不可能达到这些最小能量要求, 因为没有损失和效率为100%的无限慢的操作是不可能实现的理想过

海水脱盐的最小能量(单位是千瓦一时/吨)

温度 °C	回收百分数				
	0	25	50	75	100
25	0.71	0.82	0.99	1.36	3.1
50	0.77	0.89	1.08	1.49	3.4
75	0.83	0.96	1.16	1.60	3.7
100	0.88	1.01	1.23	1.69	3.9
125	0.92	1.07	1.30	1.78	4.1
150	0.96	1.11	1.35	1.84	4.3
175	1.00	1.15	1.39	1.90	4.5
200	1.03	1.18	1.43	1.93	4.7



还可析出芒硝。当海水继续浓缩到 $25-28^{\circ}\text{Be}$ 时,食盐在结晶池中就大量析出。将所得的苦卤在总卤池中与含氯化镁为主的老卤混合,由于氯离子浓度提高,使氯化钠进一步析出。混合卤转入蒸发器中加热蒸发,当温度达 $124-125^{\circ}\text{C}$ 时,沉淀出高温盐(主要成分为氯化钠,其次为硫酸镁)。在保温沉降器中,由于温度的降低,使硫酸镁的溶

解度减小,而再析出以硫酸镁为主的低温盐。高温盐和低温盐再经分离而得氯化钠和硫酸镁。清液继续冷却到 $30-35^{\circ}\text{C}$ 时,光卤石即结晶析出。在光卤石中加入约50%的水后,氯化镁即大部分溶解而制得粗钾,粗钾进一步提纯后制得精制氯化钾。

提取氯化钾后的老卤中,溴的含量已提高,可用氯气氧化、水蒸汽蒸馏提

程。看来实际可以达到的最好情况大约为热力学最小值的四倍。

海水综合利用 (multipurpose use of sea water) 按一定的合理顺序,从海水中提取多种物质,即为海水综合利用。

我国的海水综合利用,是以晒盐为主,以晒盐后的卤水为原料提取某些产品。目前通用的一种流程如图所示。

海水经纳潮引入盐滩,在储水池及蒸发池中蒸发浓缩,海水浓缩至 $16-25^{\circ}\text{Be}$ (见波美比重)时,石膏在蒸发池中析出。北方冬季气温降至 -2°C 以下时,

取, 废液可用于生产氯化镁、碳酸镁, 氧化镁等产品。无水氯化镁经电解得金属镁。

海水提金 (gold from sea water)

1872年就已经知道海水中有溶解金存在。从那以后海水提金一直是人们想往的事。曾经作了大量的实验, 提出不少的专利文献, 但从来也没有成功地由海水提取出金来。

大部分专利技术都是根据金在各种介质上的吸附作用, 例如木炭、碳、氢氧化铝、泥炭煤、硅胶、黄铁矿、纤维素、漂白土、锯屑、浮石、沥青以及类似的物质。

第一次世界大战后, 德国F. 哈伯是当时最著名的化学家之一, 他想从海水提金以支付战争赔款。他想用多硫化钠把海水中的金和银还原为金属, 再在涂硫的砂芯过滤器中分出。哈伯曾四次出海实验, 但结果都是失败的。失败的主要原因就是海水中金的浓度太低了, 按哈伯的估计为4毫克/升。

海水提钾 (potassium

from sea water) 钾肥

为植物生长所需的肥料之一, 国际市场上的钾肥主要生产原料为钾石盐 (包括钾石盐及其他矿物的混合矿)。世界钾石盐矿床分布不均, 加拿大、法国、联邦德国、东德、美国和苏联六国的产量占世界钾肥总产量的90%以上, 缺钾的国家都在积极地研究从本国钾资源生产钾肥, 海水提钾就是其中的一个重要方面, 海水中钾的总含量远超过钾石盐等矿物的贮量。但是海水中含钾浓度低, 仅380毫克/升, 用以生产钾肥成本很高, 因此长期以来, 还只有利用生产食盐后的苦卤小量生产钾盐, 一些缺乏可溶性钾矿的国家, 如挪威、荷

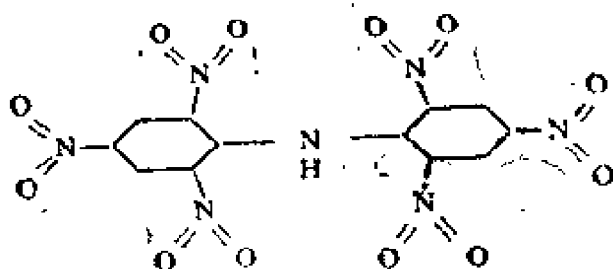
兰、日本、印度等, 一直在努力研究, 希望能够突破由海水大量生产钾肥的技术难关, 曾经试验许多方法, 但只有个别的方法进行了中间试验。

我国至今尚未发现大贮量的可溶性钾矿, 氯化钾生产量很低, 也在探索海水提钾的新途径。

海水提钾的研究始于1938年, 至今已有五十年的历史, 曾试验过不少提取方法。

1. 蒸发结晶法: 在海水蒸发浓缩的较后 (析出食盐以后) 阶段能析出软钾镁矾 ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$)、钾盐镁矾 ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) 和光卤石 ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 等含钾结晶, 把这些物质作进一步分离均可得到钾的化合物。但这种方法目前只能从制盐后的卤水或盐湖水生产。

2. 化学沉淀法和离子交换法: 1938年挪威首先用二苦胺 (即六硝基二苯



胺) 沉淀海水中的钾, 二苦胺中的H⁺能交换K⁺ (见图), 其选择性很强, 并且此沉淀物在海水中的溶解度极低。已完成了室内工艺实验, 而且1955年荷兰、挪威合作在伊摩登建成一座每小时处理300吨海水的中间工厂。但由于二苦胺易爆炸, 容易引起皮炎, 且其价格昂贵, 污染海水等原因, 没能进行工业生产。现还在继续研究。

日本用磷酸盐沉淀海水中的 K^+ ，生成 $MgKPO_4$ 和 $CaKPO_4$ 。最初用磷酸盐处理海水，是为了除去其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，以防止海水淡化中的结垢问题。后来发现，这样作还可以付产钾肥。反应分两步：第一步生成 $CaHPO_4$ 和 $MgHPO_4$ ，第二步 H^+ 换上 K^+ 。

日本还用过三水磷酸氢二镁、磷酸铝、磷酸钛，也都有一定效果。但此法成本高，目前只能以海水淡化厂副产品的形式生产。

也可以用沸石等天然矿物及分子筛作离子交换剂，从海水提钾，例如我国发现用天然的斜发沸石岩从海水提钾，收到一定的效果。

总之，由于海水成分复杂，提取困难，迄今所研制的各种工艺路线在技术上，经济上还存在不少问题。从海水直接提钾，尚在探索阶段。

海水提铀 (uranium from sea water) 海水中铀的浓度为3.3微克/升，总量约45亿吨，相当于陆地上总埋藏量的2000多倍。当前，随着原子能事业的飞速发展，对核燃料铀的需求与日俱增，所以世界上许多国家，特别是缺乏铀的国家如日本，英国和联邦德国都设法从海水提铀。到目前为止已有十几个国家进行这项研究工作。

世界各国研究海水提铀的技术可以追溯到1960年，但这项工作难度大，至今尚未成功。在这20多年期间大多数国家的研究工作都中断过。1973年由于世界上出现“能源危机”，许多缺铀国家特别是日本的海水提铀研究又重新活跃起来。1974—1975年日本、欧洲原子能机构和国际原子能机构又都确定了海水提铀的课题。

二十多年以来，在海水提铀方面，先后曾采用过离子浮选法（见离子浮选）生物富集法（见生物富集法）和吸

附法等。看来其中只有吸附法比较有希望。

吸附法就是把吸附剂装入吸附柱，用水泵或其他动力把海水打入柱中，与吸附剂接触吸附提铀。对吸附剂的要求是吸附量高，选择性强。到目前为止，已试制了百余种吸附剂，但在相当长的时间内，许多国家的注意力都主要集中在水合氧化钛或与活性碳等的复合吸附剂上。它们最高的吸附量可达1.5毫克/（克吸附剂），认为是最好的吸附剂之一。日本最近又研制了一种聚丙烯偕胺脒螯合树脂，它是由两烯腈纤维和羟胺制备的，这种吸附剂呈纤维状，经碱处理后，吸附量增加，每克吸附剂可达4.3毫克铀。

吸附在水合氧化钛上的铀可用 Na_2CO_3 溶液解吸，吸附在聚丙烯偕胺脒螯合树脂上的铀可用0.1M的HCl解吸，两小时即可全部解吸下来，解吸后，这些吸附剂的性能几乎不变，可重复使用。

解吸溶液中的铀经进一步提纯、精制，就能得到所希望的产品。

海水提溴 (bromine from sea water) 溴在岩石圈分布广泛，但丰度很低（ $<0.1ppm$ ）。而海水中溴的浓度很高，平均浓度大约67ppm，因此海水是溴的主要工业来源。

溴是在1825—1826年分别为巴拉德和卡尔勒维格所发现，勒维格用氯处理天然浓盐水使 Br^- 氧化为 Br_2 ，而后用乙醚提取制得溴；巴拉德用氯处理海水苦卤后蒸馏而得溴，1826年巴拉德向巴黎科学院提出一种新物质——溴。于是溴的发现者这一荣誉，便落在这位23岁的青年身上，其当初采用的方法仍然是今天制溴工业的基本方法。

1840年溴被用于照相工业，于是制溴也象氯、碘一样急剧发展起来，当时

欧洲所需的全部溴都是由苦卤和天然浓盐水提取的。

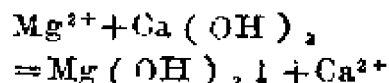
1921年发明了在海水中加入四乙基铅作为抗爆剂，为防止分解后的氧化铅在引擎上沉积，必须添加二溴乙烷，因此促进了制溴工业的大发展，世界溴的用量从1920年的500吨，发展到1930年的5000吨，于是出现了海水提溴工业。

1931年美国以空气吹出法（见道吹出法），从海水直接提溴，1933年建立了日产7吨的工厂，随后建立了月产几百吨的工厂，此后英、德、法、日等也相继建立了海水提溴工厂，这样世界溴产量的60—70%都由海水直接生产。

海水提镁 (magnesium from sea water) 海水中镁的浓度为1290 ppm，虽然它的含量比与之竞争并正在大量开采的镁矿（白云岩等）低很多，但高纯度的矿是稀少的，因此50多年以来海水就是镁化合物的主要来源。

镁的化合物中需要量最大的就是氧化镁。它可以作为碱性耐火材料而用在生产钢、铜和其他非铁金属以及水泥、玻璃等方面。

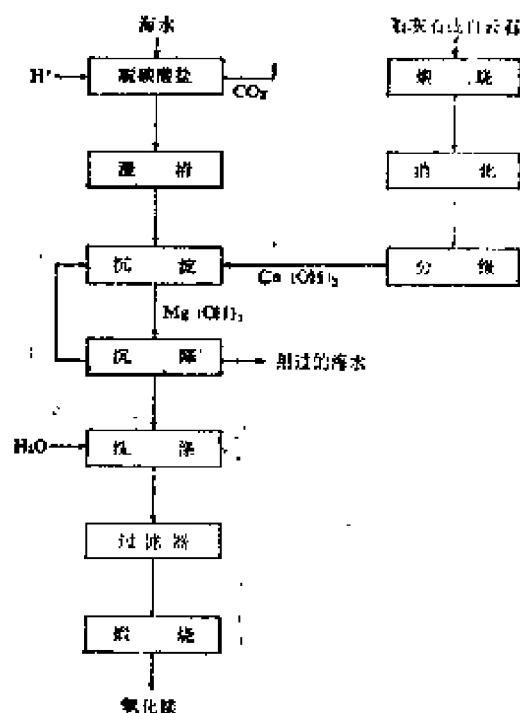
从历史上看海水提镁的记录，可以追溯到1885年。当时在地中海法国沿岸有小量生产，应用的方法实际上与今天的一样，即用碱使镁离子沉淀：



把 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 煅烧就可以得到氧化镁，但只在发现可由牡蛎壳生产廉价的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀剂之后，上述方法才用来从海水生产氧化镁。1935年美国化学公司在南圣弗兰西斯科首先建厂。1936年类似的方法由斯蒂来特公司引入英国，1937年在哈特尔普尔建立了一个小规模工厂，年产1000吨氧化镁。从1940年起第二次世界大战，英国和美

国都增加了氧化镁的需要量，主要用于耐火材料，和生产金属镁，主产迅速发展。战后，钢铁工业对耐火用的氧化镁的需要更加扩大，于是海水提镁工业又有进一步的进展。

由海水生产氧化镁的典型流程如图所示。



将石灰石或白云石煅烧，消化，然后分级除去不溶性残渣，即可作为沉淀剂使用。把海水酸化，其中的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 转化为 CO_2 ，赶掉 CO_2 就可以防止 CaCO_3 沉淀和 CaO 混入产品氧化镁中；让 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与处理过的海水反应，生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，用水洗去混入沉淀的 CaSO_4 ，过滤就可以得到纯净的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，将其煅烧即为产品氧化镁。

现在世界上有15个大厂从海水生产镁，其中13个厂生产氧化镁，2个厂生产金属镁。

海水浸蚀试验 (sea water jet test) 一种加速海水对金属侵蚀-腐蚀（见侵蚀）的试验方法。用高压将海

水喷射在试片上,根据相同试验条件下金属材料表面形成的蚀坑大小和深度,来评价金属材料的抗侵蚀-腐蚀性能。试验样品垂直放置在喷嘴处,相距数毫米。为强化海水的侵蚀性,常在海水中混入3%的空气。由该试验所得结果表明,钛合金与哈斯特合金性能较好,其次是蒙乃尔合金(见蒙乃尔合金)、铜镍合金与不锈钢等。

海水腐蚀 (corrosion in seawater) 海水是成分复杂的天然腐蚀性介质。其中影响金属腐蚀的因素很多,主要包括有化学因素(如溶解氧、盐度、pH、氧化-还原电势、碳酸盐体系、硫化物及其他污染物质);物理因素(如温度、压力、流速、气泡和悬浮物质的摩擦与冲击)和生物因素(如生物污损和代谢过程)。另外,水文、气象和地质等因素也会影响到海水中金属材料的腐蚀过程。一般情况下,浅海区(特别是近岸地带)的溶解氧接近饱和,水温较高,流速较快,生物活力较强,污染物质较多,这里的腐蚀情况往往比大陆架区和深海区复杂而严重。海水腐蚀基本上属于电化学腐蚀(见电化学腐蚀)。按照腐蚀反应的动力学特点,大体分为两类:1.主要受阴极过程——氧还原或(和)析出氢所控制。如普通碳钢和低合金钢在海水中的腐蚀;2.主要受阳极过程——金属溶解或表面钝化(见金属钝化)所控制。如银、镍、钛和不锈钢在海水中的腐蚀。利用海水的导电性,可以采用阴极保护(见阴极保护)来控制减轻海水中金属构筑物的腐蚀。常用金属材料的海水腐蚀速率(毫米/年)如下:浅海区——碳钢0.1—0.2;低合金钢0.1—0.2;不锈钢0.03—0.1;镍及其合金0.01—0.05;铜及其合金0.02—0.07;铝及其合金0.02—0.04;铅0.01—0.03;锌0.02—

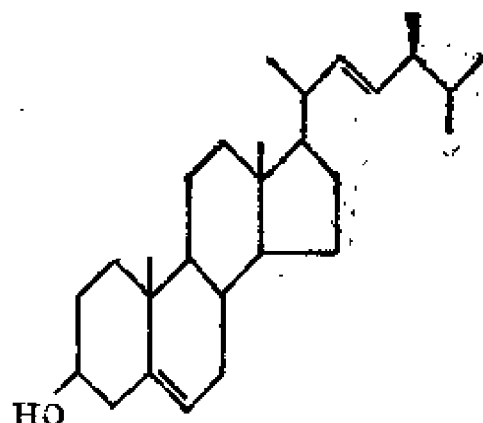
0.1;钛<0.003。深海区——碳钢0.08—0.15;低合金钢0.02—0.05;不锈钢明显孔蚀(见小孔腐蚀);镍及其合金<0.003;铜及其合金0.02—0.05;铝及其合金明显局部腐蚀(见腐蚀形态);铅0.01—0.03;锌0.05—0.15;钛<0.003

海水腐植质 (sea water humic substance) 一般指海水中结构尚未确定的那部分多官能团的复杂有机化合物的混合物。其中包括黄色物质。为海水溶解有机物质中的主要组分。是在海洋中现场形成的,其化学本质与河流携带入海的土壤腐植质或淡水腐植质不完全相同,后者在进入河口、近岸区时大部分发生沉淀析出。生物化学性质和化学性质比较稳定。有酸性,能溶于碱。在酸性溶液中析出者叫腐植酸(HA),在酸中保持溶解状态者叫富里酸(FA)。HA的分子量大于FA。具有表面活性,能在海水表面富集,对疏水有机物有增溶作用,能与金属离子发生络合作用。目前认为是由海洋中的一些生物合成的重要分子如氨基酸、碳水化合物、脂肪酸、氨基糖等,经过复杂的反应而形成。其他如二氢叶吩色素、类胡萝卜素、酚类、烃类等有机分子也会结合进入腐植质的分子结构中。

海军黄铜 (admiralty brass) 是广泛用于海洋环境中的一种黄铜,其组成为70%铜、29%锌和1%锡。由于一般黄铜(含70%铜和30%锌)在海水中容易脱锌(见脱锌),添加1%锡可使脱锌显著减轻。本世纪二十年代开发的含(约0.04%)砷的海军黄铜,在抑制脱锌腐蚀方面性能更好,曾用来制作海水冷凝器。但是由于含砷海军黄铜对于冲击侵害(见冲击侵害)比较敏感,特别是温度较高、含氧较多时,腐蚀更加严重。所以目前改用耐蚀性能较好的

铝黄铜和铜镍合金替代海军黄铜来制作接触高速流动海水的冷凝器。

海百合甾醇 (crinosterol) 一种甾醇。分子式 $C_{28}H_{46}O$ 。熔点 $137-138^{\circ}\text{C}$ 。化学结构为(22E, 24S)-24-甲基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇, 属于菜子甾醇的 C_{28} -差向异构体。1967年从海



百合 (crinoid) 中分离得到。硅藻、海蛇尾、环节动物和扇贝的某些种类也含该种甾醇。

海泥腐蚀 (corrosion in sea mud) 金属材料在海底泥沙中遭受的腐蚀。由于这里的含氧量少, 流动性差, 环境条件变化不大, 因此腐蚀过程比较缓慢。碳钢的腐蚀速率 (见腐蚀速率) 平均为0.1毫米/年, 低合金钢平均为0.06毫米/年。然而不锈钢和铝合金等钝化金属 (见金属钝化) 会发生严重局部腐蚀 (见腐蚀形态)。海泥带的介质条件复杂, 除物理、化学因素外, 生物因素尤其重要。海底沉积物中通常含有细菌。压力可能会提高细菌的活力。细菌活动能产生氮、硫化氢和甲烷等气体。缺氧条件下的硫酸盐还原菌能使钢铁、铝合金等材料发生严重的细菌腐蚀 (见细菌腐蚀), 这种现象在土壤中也颇为常见。对大型构筑物施加阴极保护

(见阴极保护) 能够减轻海泥腐蚀。对于海底埋设管的有效防护措施是采用环氧沥青涂料与玻璃布交替涂覆, 若能配合阴极保护, 其防蚀效果更好。

海-陆界面 (continent-sea interface) 按P.B.梅纳德和J.M.马丁的意见, 海-陆界面主要指河口区和近岸区。各种天然或人工的物质大都经由该界面进入海洋。因此, 它是海-陆交换的主要场所。它又是一个过渡区域, 在这里, 海水和河水发生混合, 后者的盐度远低于前者, 且后者的营养物质 (N、P、Si) 及过渡元素含量往往也比前者高。这些营养物质有利于生物生长, 而有机物是产生化学能的主要源泉。化学能同机械能 (涌、潮汐) 和局部产生的热能相结合, 便会发生一系列的物理化学反应。其中包括均相反应, 也包括由大量沉积物而引起的多相反应。当微量元素进入海洋时, 这些反应会改变其浓度与存在状态, 并出现吸附、解吸、絮凝、沉淀等现象以及生物同化和碎屑的形成等作用。这些反应与大洋水体中发生的反应相同, 只是海-陆界面上较为剧烈而已。深入了解这些反应及其时空变化, 将能估计出海洋输入物质的情况及其物理化学性质。

海-空分级作用 (sea-air fractionation) 指某元素或化合物由海水迁入大气时其对参考物的比值之变化。按“海-空化学工作讨论会”的建议, 可表示为:

$$F_{Na}(x) = \frac{(x/Na)_{\text{大气}}}{(x/Na)_{\text{海水}}}$$

式中 $F_{Na}(x)$ 为以钠作参考元素时组分 x 的分级作用, $(x/Na)_{\text{大气}}$ 和 $(x/Na)_{\text{海水}}$ 分别为大气样品 (雨、颗粒物等) 和海水中 x 对钠的重量比。

为解释海-空分级作用所提出的机制很多, 主要有: (1) 吉布斯吸附。能

使水表面自由能降低的溶质被优先吸附,能使水表面自由能升高的溶质则倾向于被排斥。在表面处于热平衡下,平衡吸附量可用下述吉布斯方程式来表示:

$$\tau = - \frac{a}{RT} \times \frac{d\gamma}{da}$$

式中 τ 为单位界面积上溶质的过剩浓度, a 是溶质的活度, γ 为表面张力。 $d\gamma/da$ 为负时(即表面张力随溶质浓度的增加而减小) τ 为正,溶质在靠近界面的水中之浓度比本体水相中的浓度为高。此公式用于海洋天然表面时有两个困难:

①热平衡的假设未必成立;②吸附/排斥最多只在10Å的深度范围内起作用。

同时还须存在一种能撇取只有若干分子厚的一层溶液的机制。(2)热扩散。由于蒸发冷却作用,海洋表面很少能处于热平衡状态。有人认为沿表面温度梯度的热扩散能引起分级作用。(3)表面活性物质的选择吸附。表面活性有机物自水柱中吸附离子并将其送至界面上;被吸附物可作为表面活性物质胶束上的平衡离子,离子势大者有较大的富集作用。(4)气体迁移。当一种元素与气态存在于海洋表面时,即有可能穿过界面而发生净流动。流动的方向和数量,取决于该气体在海洋表面相对于大气浓度的饱和状况。能发生海洋→大气迁移的元素,相对于不发生这种迁移的其他元素来说必在大气样品中富集。

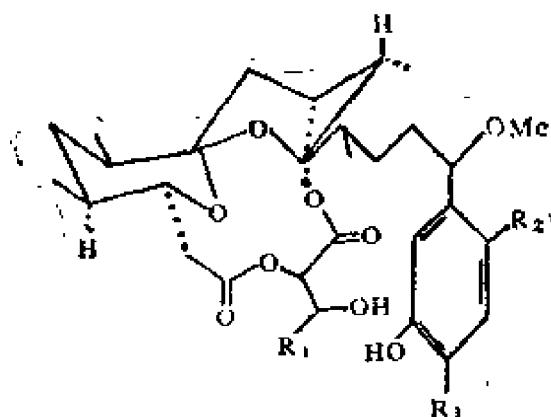
其中(1)、(2)、(3)种机制都是说明表面层的富集作用,随后发生的相间分级,通常被认为是由于气泡破碎时被抛入大气的。

海-空界面 (air-sea interface)

按P.R.梅纳德和J.M.马丁的意见,海-空界面指海洋与大气交界处的过渡区域。它组成一个以积聚有机物为其特征

的微小环境,这就是海洋表面微层(见海洋表面微层)。这一微层在海洋与大气之间的(固体、液体、气体)物质交换中起主要作用。显然,只有深入研究表面微层中的化学反应,才能了解物质在海-空界面的交换状况。这些化学反应主要有二种:光化学反应和有生命或无生命有机物进行的反应。

海兔毒素 (aplysiatoxin)



海兔毒素 $R_1 = CH_3$, $R_2 = Br$,
 $R_3 = H$

脱溴海兔毒素 $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$

颤藻毒素A $R_1 = R_2 = R_3 = H$

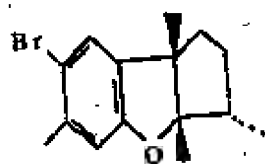
21-溴代颤藻毒素A $R_1 = R_3 = H$,
 $R_2 = Br$

19, 21-二溴代颤藻毒素A $R_1 = H$,
 $R_2 = R_3 = Br$

19-溴代海兔毒素 $R_1 = OH$,
 $R_2 = R_3 = Br$

从夏威夷长尾背肛海兔 (*Stylocheilus longicauda*) 中肠腺分离的一种酚类毒素,对小鼠产生过敏反应和强烈的肌肉弛缓性麻痹,全致死量约0.3毫克/公斤(注射)。若干类构物(见结构式)已从蓝藻类的鞘丝藻 (*Lyngbya majuscula*)、颤藻 (*Oscillatoria nigroviridis*) 和裂须藻 (*Schizothrix calcicola*) 中分得。脱溴海兔毒素和颤藻毒素A经证明对小鼠有抗肿瘤活性。

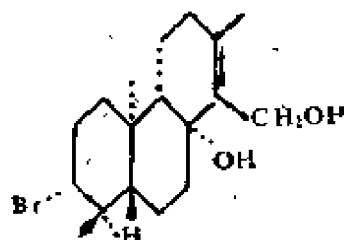
海兔素 (aplysin) 一种溴代倍



半萜。分子式 $C_{15}H_{11}OBr$ 。

无色结晶。熔点 $82-83^{\circ}C$ ($82-85.4^{\circ}C$, $85-$

$86^{\circ}C$)。 $[\alpha]_D^{27} = 85.4^{\circ}$ 。从黑斑海兔 (*Aplysia kurodai*) 中分离得到。也存在于其他种海兔 (*A. californica*, *A. raccaria*, *A. pulmonica*, *Dolabella auricularia*, *Stylocheilus longicauda*, *Dolabrifera dolabrifera*) 和异边孢藻 (*Marginisporum aberrans*)。



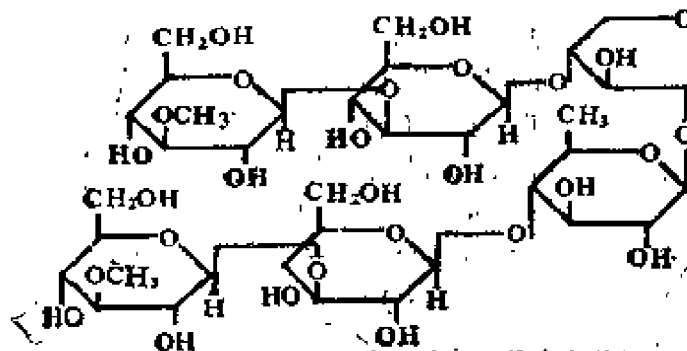
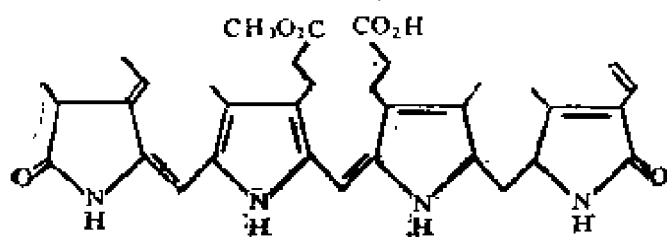
海兔素-20

(aplysn-20) 一种溴代双环二萜化合物。熔点 $146-147^{\circ}C$ 。

$[\alpha]_D^{25} = -78.1^{\circ}$ 。从

日本黑斑海兔 (*Aplysia kurodai*) 消化器官中分离得到。

海兔素素 (aplysiocyanin, aplysiopurpurin) 一种紫色的胆汁色素,



海兔素素B

结构上属于藻红素 (phycoerythrobilin) 的甲酯。熔点 $315^{\circ}C$ (分解)。为软体动物海兔属 (*Aplysia*) 的一种特征的紫色分泌物。从海兔 (*Aplysia-Limacina*) 中分离得到。*A. californica*, *A. punctata*, *A. depilans* 和 *A. kurodai* 等海兔中也有存在, 可能是从其红藻类食物中的藻红素代谢所生成。

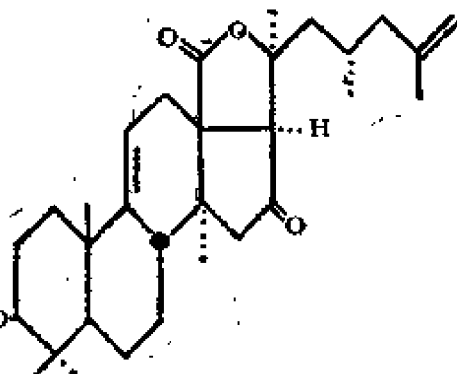
海兔醇

(aplysinol) 一种含溴的三环倍半萜醇。分子式 $C_{15}H_{11}O_2Br$ 。无色结晶。熔点 $158-160^{\circ}C$ 。

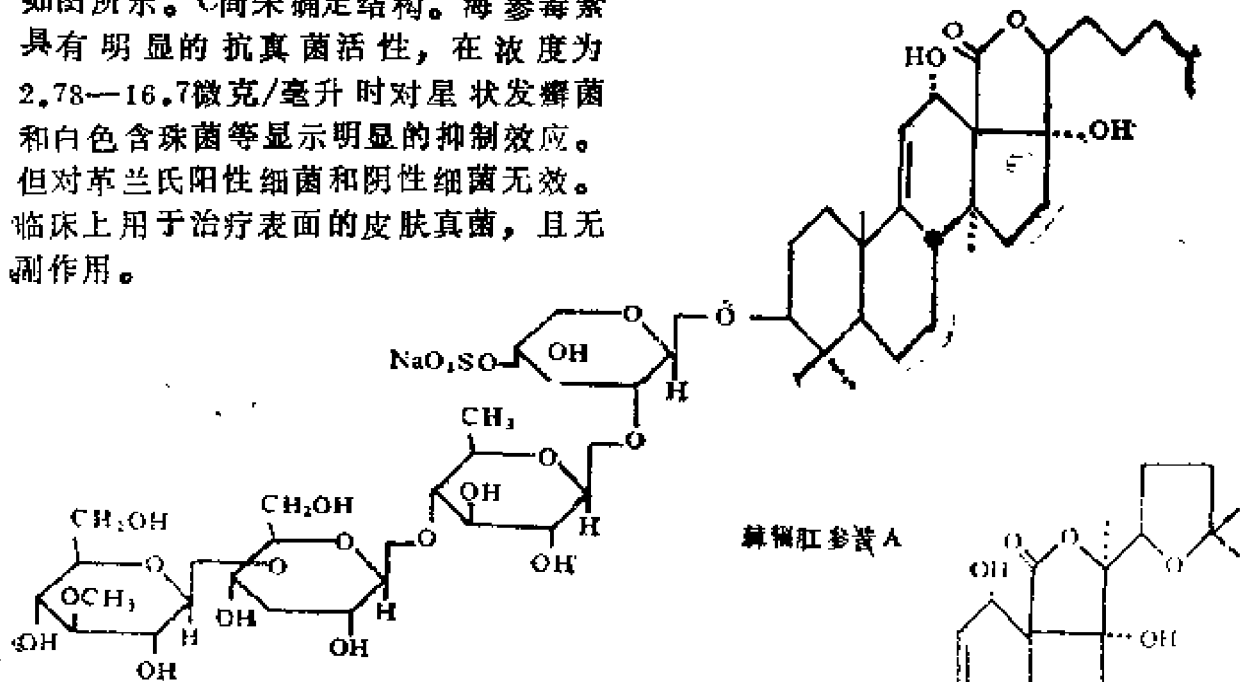
$[\alpha]_D^{25} = -55.6^{\circ}$ 。存在于黑斑海兔 (*Aplysia kurodai*) 和钝形四顶藻 (*Laurencia obtusa*) 中。

海兔毒素 (holotoxin)

从刺参 (*Stichopus japonicus*) 体壁中提取的一种三萜皂苷混合物。包括A、B、C三种成分, A和B的熔点分别为 $256-257^{\circ}C$ 和 $252-253^{\circ}C$, 结构式

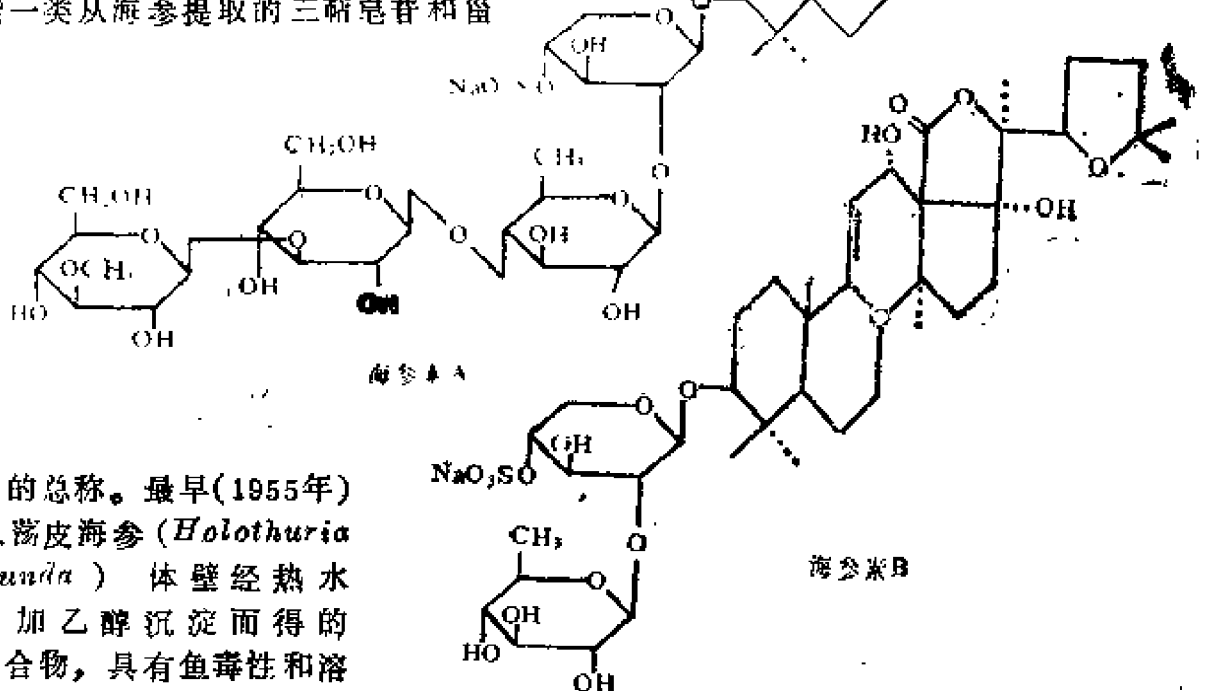


如图所示。C尚未确定结构。海参毒素具有明显的抗真菌活性，在浓度为2.78—16.7微克/毫升时对星状发癣菌和白色念珠菌等显示明显的抑制效应。但对革兰氏阳性细菌和阴性细菌无效。临床上用于治疗表面的皮肤真菌，且无副作用。



海参素 (holothurin)

指一类从海参提取的三萜皂苷和甾



体皂苷的总称。最早(1955年)是指从刺皮海参(*Holothuria Vagabunda*)体壁经热水提取、加乙醇沉淀而得的皂苷混合物，具有鱼毒性和溶血性。其后(1959年)从阿氏辐肛参(*Actinopyga agassizi*)居维叶氏器官经苯脱脂、热水提取、胆甾醇沉淀所得的皂苷，称为海参素A，酸水解得4个甾体苷元及D-木糖、D-葡萄糖、

3-O-甲基葡萄糖和奎诺糖。最近从刺皮海参体壁分离的一个称为海参素A已定结构如图所示。从阿氏辐肛参居维叶氏器官还可分离另一种不为胆甾醇沉淀

的皂苷,称为海参素B。分自玉足海参(*H. leucospilota*)体壁的胆甾醇不沉淀的皂苷成分也称海参素B,分子式 $C_{41}H_{73}O_{17}OSO_3Na \cdot 2H_2O$,熔点 $223-224^\circ C$,包含一个连有磺酸基的三萜苷元和木糖、奎诺糖等。还从荡皮海参和光滑海参(*H. lubrica*)分得一种皂苷成分,也称为海参素B,分子式 $C_{41}H_{73}O_{20}SNa$,熔点 $213-216^\circ C$ 。这些皂苷的完整结构都未阐明。近来从荡皮海参和黑海参(*H. atra*)体壁分得的海参素B具有分子式 $C_{41}H_{73}O_{17}SNa$,熔点 $224-226^\circ C$, $[\alpha]_D^{27} -11.0^\circ$ 。已确定完整的结构如图所示,为D-木糖和D-奎诺糖的三萜皂苷。

各种报道的海参素的生理活性包括有溶血效应、肌神经细胞毒效应、抗真菌效应、强心效应和抗癌效应等。

海洋人工放射性 (marine artificial radioactivity) 系指通过不同途径进入海洋的人工放射性核素所产生的放射性。海洋人工放射性的主要来源是:核武器试验的散落物,核反应堆放射性废液的排放,放射性核素应用排出的废液及放射性废物的深海投放。

核武器爆炸所产生的放射性散落物进入海洋(包括水下进行的核爆炸所产生的大量的诱发放射性)是海洋人工放射性的主要来源。

据统计,从1945年7月至1983年为止,在大气和海上共进行400余次核武器(包括原子弹、氢弹及各种类型的核弹头的导弹等)试验,其中以美、苏两国为主。

核武器爆炸产生很强的放射性。如一个5万吨级的原子弹爆炸时,在爆炸后1分钟,所产生的放射性活度达 1.184×10^{22} 贝可,一小时后,放射性活度降为 444×10^{22} 贝可,10年后,总

放射性仍有 2.96×10^{14} 贝可,其中有相当部分降落在海洋。放射性散落物进入海洋,主要是通过散落物直接降落在海洋以及陆地散落物通过河流转运入海的途径。

由于美、苏两国的核试验均在北半球进行,所以放射性散落物大部分降落在北半球。

海洋人工放射性的测定,大量的工作是从1952年后开始的,特别是美国在比基尼-埃尼威托克珊瑚礁进行核爆炸后严重污染了海洋,才引起了有关国家的注意(如日本等国)。

海洋放射性污染在1963年前,主要来源是大气层核试验,而在1963年以后,由于大气层核试验基本停止,海洋放射性污染已大大减少,就目前来说,其污染程度已并不那么突出了。

海洋大气腐蚀 (corrosion in marine atmosphere) 金属材料暴露在海洋大气带所遭受的腐蚀。虽然比海水腐蚀轻得多,但是却比一般大气腐蚀速率(见腐蚀速率)高3—5倍。海洋大气带的主要腐蚀因素是由于金属表面上盐粒尘埃的吸湿性和微生物的寄生所形成的腐蚀性水膜(见水膜)。水膜厚度和盐浓度都随构筑物的表面状态、与海面距离、暴晒时间、风浪大小和湿度高低等因素有关。随着远离海岸,空气中的含盐量迅速下降。在距离海岸大约2公里处,一般含盐量便接近于内陆情况。影响腐蚀的另一个因素是日晒。它能使金属表面温度升高,促进光化学腐蚀反应和微生物的活动。热带海域存在的珊瑚尘和盐粒混在一起,具有更大的腐蚀性。降水情况也影响海洋大气腐蚀。经常降雨能冲掉表面盐尘,减轻腐蚀;但偶然细雨却有助于水膜形成而加剧腐蚀。金属材料在海洋大气带的腐蚀以热带海域最严重,温带次之,两极最轻。

防止或减轻海洋大气腐蚀的主要措施是涂漆或涂镀金属保护层。

海洋卫星-1号 (Seasat-A) 美国在1975年6月26日从美国西部的范登空军机场发射的试验性卫星,它是世界上第一颗专门用于海洋研究的卫星。海洋卫星-1号由卫星系统、轨道系统、仪器装备系统和资料传递系统组成。它可以全天候地监测全球海面的水温、有效波高、海面风速、风向和与海洋动力过程相应的海洋水准面的偏差。这些资料用一套微波仪器获得,其中的短脉冲雷达高度计和风场散射计是主动式的,一台扫描式多通道微波辐射计是被动式的。为了观察海岸变迁过程,海冰和大洋波浪特征,采用了一台实验性的L波段合成孔径雷达,这是海洋卫星上最引人注目的仪器。该仪器只在约4%的时间内在选定的基地操纵下进行工作,提供陆地和海洋的图象,图象分辨率为25米,扫描宽度为100公里。

卫星的飞行目的,在于评价仪器的性能,并应用所测量的资料来研究和开发世界大洋。该卫星的飞行高度为800公里,每天绕轨道飞行14圈,每36小时可把95%的海洋扫描一遍。

由于电池故障,卫星只在宇宙空间停留了105天,尽管这样,它仍发回了许多有价值的资料。由于微波遥感具有全天候、全天时观测的特点,海洋卫星-1号又可遥测海上油膜、油船漏油情况,这一切都为发展海洋污染的立体观测系统,作了重要贡献。

海洋天然产物化学 (marine natural products chemistry) 海洋天然产物主要指从海洋生物体中分离提取的有机物质,包括脂肪族、芳香族、萜类、甾醇和含氮、含硫等各种类型的化合物。这类有机化合物的分离提取、鉴定、性质、在生物群中的分布、生物合

成、生理活性及其应用等,构成海洋天然产物化学的主要内容。

海洋生物的种类繁多,数量浩大,其所处的物理、化学环境和生态与陆地生物显著不同,因此产生许多新型的生物合成反应和奇特结构的生理活性物质。该学科是近二、三十年来,随着海洋科学技术的发展,以及新型有效的分离分析技术的应用而迅速发展起来的。

海洋天然产物化学属于天然产物化学的分支领域,对医学、药学、农药、食品和其他海洋生化资源的开发利用,以及海洋生物学、生态学、海洋有机化学、有机化学基础理论和合成方法的发展具有重大意义。

《海洋天然产物:化学和生物学前景》(marine natural products: chemical and biological perspectives) 本书为美国夏威夷大学化学系P.J.朔伊尔主编的一套海洋天然产物丛书。于1978年出版第一卷,现已陆续出版至第五卷。内容涉及重要海洋天然产物的种类,分布,化学,生物学意义和研究方法等,均由有关专家作专题评述,并附有较多的参考文献,对天然产物化学、海洋生物学、生态学、海洋药物和其他生化资源的研究有重大参考价值。一至五卷的主要内容:第一卷:双鞭藻毒素,藻类异戊二烯类化合物,藻类倍半萜类化合物,海绵的萜类化合物,罕见的海洋甾醇类;第二卷:海洋类胡萝卜素,海洋无脊椎动物甾醇;组成,生物合成和代谢物,二萜类化合物,腔肠动物萜类化合物, ^{13}C NMR对海洋天然产物研究的应用;第三卷:分离方法,海洋藻类氨基酸,海洋无脊椎动物的含氮色素,海洋生物发光;第四卷:蓝藻的成分,肌的衍生物,酚类物质,海洋化学生态学:化学通讯和化学污染的作用,已知化合物记录;第五卷:多孔动

物的化学分类学;发展和现状,海洋代谢物的生物合成,双鞭藻甾醇、凹顶藻的成分,海洋吡啶类,棘皮动物皂苷,具有生物活性的海洋生物高分子。

海洋天然含卤有机物 (marine natural halogenated organics) 存在于海洋中的一类由海洋生物所生产的含卤有机化合物。为海洋中的一类特征天然产物。

海水为高卤介质,卤素有丰富的来源,平均浓度约为 Cl^- 19000毫克/升, Br^- 65毫克/升, $\text{I}(\text{IO}_3^-)$ 0.06毫克/升。氯离子的浓度比溴高300倍,但在含卤有机物中最常见的卤素是溴而不是氯。在海洋细菌、蓝藻、绿藻、红藻、无脊椎动物(如海绵)、腔肠动物和海洋蠕虫中,共发现约400种含卤有机化合物,包括从最简单的卤甲烷直至含30个碳原子的复杂化合物。包括简单脂肪族、环醚、芳香族、杂环、单萜、倍半萜、双萜等多种结构类型。

红藻是海洋环境中含卤有机物的最丰富的来源。已知至少有六个目代表约十个科的红藻能生产结构各异的含卤化合物,从卤甲烷(C_1)直至角鲨烯(C_{30})衍生的卤代产物,结构被确定的已超过200种。

有些海洋含卤天然产物具有生理活性或为有毒化合物;在环境化学、地球化学、生物化学、生物分类学等学科中具有研究价值。

海洋天然放射性核素 (marine natural radioactive nuclides) 海洋中的天然放射性核素(或元素)是通过与海洋接触的大气、沉积物和大陆三个界面而搬运到海水中的。其中大部分天然放射性核素(或元素)是由大陆河水中的溶存部分和悬浮物或风搬运尘土的形式运送到海洋的。在海水与海底的界

面上,易水解的和吸附的各种核素(当然也包括人工放射性核素)不断地进行沉淀,可溶性的或气体的各种核素(主要是天然放射系衰变产生的射气)不断地由沉积物释放出来进入海水。

海洋天然放射性核素(或元素)分为地球生成时就一直存在的原始放射性核素(以 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 三个衰变系为主)和由宇宙射线引起的核反应生成的放射性核素以及除上述外的其他放射性核素三部分。

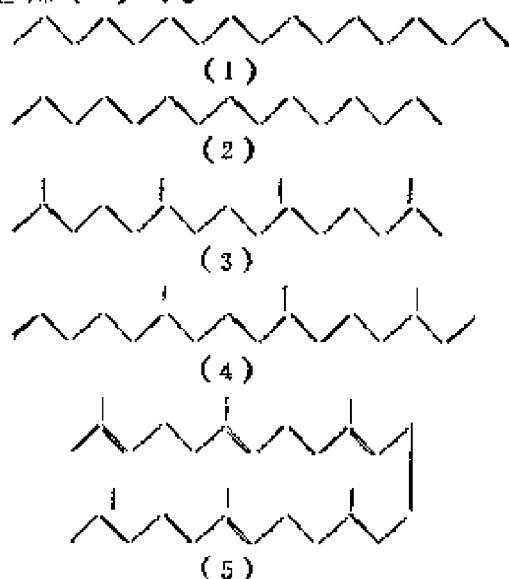
海洋中的天然放射性就是指由这些天然放射性核素所产生的放射性。海水中放射性最高的是 ^{40}K 。

海洋天然烃 (marine natural hydrocarbon) 海洋环境中存在的由现代生物合成的烃类。又称生物固有烃或生源烃。海洋生物和陆地生物都能合成烃类,可经全程合成或由摄取的前身化合物合成而得,并在代谢或生物死亡、分解的过程中释放出来。陆地植物合成的烃类也有一部分经大气或径流进入海洋。估计海洋生物合成烃类的产量约为 10^6 — 10^7 吨/年,此值相当于或略高于目前由石油污染引入海洋的烃类的年通量。

海洋天然烃主要为脂肪烃;其分子组成、结构和分子量范围分布较窄,一种生物内所含的烃常以一类烃甚至是一种烃占优势,例如海洋植物以正链烷烃中的 $n\text{-C}_{17}$ 和 $n\text{-C}_{18}$ 烃占大部分;链烯烃也常是海洋生物的优势烃,如廿一碳六烯和角鲨烯等;多数海洋生物不能合成芳香烃和环烷-芳烃。这些特征有助于与进入海洋环境的污染烃相区别。

海洋天然烃广泛分布于海水、浮游植物、底栖藻、海洋动物和沉积物中。典型的代表物如正十七烷(1)、正十五烷(2)、姥鲛烷(3)、植烷(4)、

角鲨烯(5)等。



海洋天然放射性核素不平衡规律
(marine natural radioactive nonequilibrium rule) 海洋中有三个天然放射性衰变系,按理说,衰变后的母体与子体应成平衡,但由于天然放射性核素在海洋中的地球化学特性及物理化学性质的变化,破坏了衰变后母体与子体的平衡,而成为放射不平衡。上述三个衰变系均具有这种现象,称之为海洋天然放射性核素的不平衡规律。它在测定海洋地质年代方面应用甚广。

《海洋水化学》(«chemistry of oceanic water») 本书为苏联1978—1979年出版的五部十卷海洋学丛书中的一卷,此卷的主编为O.K. 鲍尔多夫斯基和B.H. 伊瓦年科夫。

本书首次给出了大洋水重要化学特性分布规律的综合概念,这些化学特性包括盐度、碳酸盐体系的各成分、溶解气体、生源元素、有机物质、悬浮物和胶体、一大组微量元素以及放射性元素。本书还讨论了水按类型的分类和化学海洋学分区、水化学状态的变化及其原因、以及盐分、氧和主要生源元素全年循环和平衡。

本书指出了开阔大洋水化学的最典

型的特征。作为极端的水化学环境,以黑海和卡里亚科海沟为例,讨论了缺氧区水化学的特征。有专章论述海洋的化学资源及其利用。

世界大洋是充分混合的动态系统,但在个别的暂时还是局部的区域,已受到人类生产活动的干扰破坏。石油烃、重金属、杀虫剂和其他非大洋水所固有的浓度很高的化合物的输入改变着已建立的化学平衡,并引起不良的后果。本书最后一章讨论海洋的化学污染以及对污染的消防方法。

本书的第一章占某种特殊的位置,在这一章中提供了水分子结构的现代概念、在不同条件下水结构的变化、以及水的性质与结构的关系。已研究的水结构类冰模型的各种改进,使得有可能从类冰骨架中空穴填充程度改变的观点,去描述和预见水溶液的某些性质,这对水化学来说是有吸引力的。在这一章中所叙述的水和水溶液结构的概念,是由O.Я. 萨莫伊洛夫及其学生提出来的。

本书是在总结很长一段时间内由各种不同的海洋考察所得大量结果的基础上写出的。在过去的一些年代里,无论是分析方法,还是取样方法都有所改变。所有这些都要求有鉴别地讨论分析数据和仔细地去掉可疑的结果。一些独创的图第一次给出了整个世界大洋水中主要水化学特性分布方面的统一概念。

苏联人在化学海洋学发展中作出了显著的贡献,不仅积累了大量的观测结果,深入地研究了一些基本理论,而且还提出一些新概念,例如本书第三章中介绍的关于海洋的化学结构和化学海洋学分区原则,就是其中的例子。可惜,这些概念在世界海洋学界还没有得到应有的响应,但在苏联国内已得到C.B. 勃鲁耶维奇的拥护者们的积极应用。

本书全面总结了世界大洋化学静态

学方面的研究成果。化学动力学方面则不太完整。海洋化学动力学方面的研究目前才初具规模,看来在最近几年内,化学海洋学家的主要精力将集中在解决此类问题方面。

海洋化学 (marine chemistry) 亦称化学海洋学,为海洋学的重要分支学科之一。它的任务是研究海洋环境中即海水、海洋大气、海洋生物,海洋沉积物中化学物质的组成、结构、存在形式、分布变化及相互作用等规律。其中仅就海水来说,就是一极其复杂的体系,它平均含有3.5%的溶解盐分,多种有机化合物和气体,还有以固体形式存在的无机和有机悬浮颗粒物,活的生物以及生物的残体等等。这些物质伴随海洋中化学、生物、物理及地质等过程而不断变化,其变化过程也极其复杂,这就使海水具有明显不同于其他水溶液的化学特性。

在大洋水中发生着下述诸过程:溶液中离子的复杂相互作用,在固体颗粒、溶液和气体之间的相界面上,气体的吸收和逸出,离子交换,吸附过程,矿物颗粒的溶解,胶体的形成和破坏,有机化合物的合成和分解,以及各种生物对化学物质的吸收和分泌排泄等。这些还远远不是水层中同时发生的所有过程。如果再考虑到一些极不相同的化学物质不断由陆地、大气和地球内部进入大洋水中,以及世界大洋乃是最大的生物圈,那么就不难领会到海洋化学具有显著不同于其他化学的特点。

可以认为海洋化学的奠基者是R.波义尔(1827—1891)。在他的“海洋含盐性观测和试验”这篇著作中,描述了海水试验。他发现测定比重能对含盐量提供一种准确的量度。一个世纪后,当时第一流的化学家A.拉瓦西(1743—1794)对英吉利海峡迪埃普岸外4英里

的海水作了分析。他能够鉴别若干种不同的盐类。几乎在同时,T.伯格曼证实了海水呈弱碱性,并通过沉淀反应鉴定出一系列的组分。在十九世纪,分析化学得到迅速发展。英国格拉斯哥大学的W.迪特马尔(1833—1894)对“挑战者”号海洋调查中采集的海水试样作了主要组分的分析,从而得出迪特马尔定律,这对海洋化学的发展是很重要的。本世纪五十年代末,瑞典化学家L.G.赛冷提出化学平衡的观点,研究海水的组成及其中元素的存在形式。它对随后二十年中的海洋化学产生了重大影响。包括与固相平衡在内的化学反应及其与压力和温度的关系都作了研究,并测定了在海水介质中的稳定常数。平衡的概念诚然非常有助于阐明海洋化学的本质,但海水的现代模型则强调输入和支出之间的平衡。在过去几百万年的过程中,这些输入和支出发生了变化。

七十年代的化学海洋学以海洋断面地球化学研究计划(GEOSECS)占支配地位。这是国际海洋调查十年规划(IDOE)中最重要和最成功的一项研究计划。按此计划在采样、分析和数据处理方面采用了第一流的技术,取得了高质量的GEOSECS资料。

近年来,由于积累了大量的资料,并且不断地引入新技术,新思想和新方法,特别是在海洋调查方面,进行了大型的国际合作之后,使海洋化学得到迅速发展,大大地改变了它以前的面貌。目前海洋化学已不象早期那样,限于为海洋水文学、海洋生物学和海洋地质学服务,而注重了其本身所特有的任务,即研究海洋环境中化学物质及其相互作用的变化和规律。此外,还把海洋作为一种环境,一种物质和能量的源泉来研究。从研究方法来看,也从早期单纯地定性描述,而深入到从离子、分子理论

的角度和应用统计学方法进行定量的论述。这个学科的研究范围正日益扩大,已逐渐形成若干分支学科。例如海洋无机化学,海洋分析化学(其中海水电分析化学进展很快)、海洋有机化学、海洋物理化学、海洋环境化学、海洋资源化学、海洋放射化学和海洋沉积物化学等等。

海洋化学是一门综合性学科,与海洋科学各分支学科相互关联、相互渗透,这是它的又一个特点。海洋化学经常与海洋学其他各分支学科结合在一起,探讨海洋中发生的各种现象、过程、理论和机制,如利用化学示踪剂(放射性核素等)解决海洋环流问题,研究与气候密切相关的气体(如 CO_2 , N_2O , 氟利昂等)在海-气间的通量,各种化学物质对海洋生态系的影响以及海水与海底间物质的输送及其过程等等。因此海洋化学的发展与海洋科学各分支学科起着相互促进的作用,是发展海洋科学不可缺少的一个重要分支。

今后人们将继续作出努力,对控制海洋化学的过程速率和机制作定量的研究。上层的光合作用以及深层和沉积表面的分解作用,乃是引起海水组成发生显著变化的一类最为重要的过程。今后应去测定海水中溶解有机物的生产,并研究它们在海洋环境中的归宿。这类物质中有一些具有生物活性,因而具有特殊意义。海洋表面的有机薄膜,对于海-气界面上的气体迁移和海洋气溶胶的形成起着重要作用。这些薄膜并不是简单的类脂化合物或表面活性物质,而是包含高度羧化和氮化的聚合物成分。现已认识到研究海-气相互作用的重要性,有必要增进对有机膜组成的了解。

《海洋化学》(marine chemistry)
(英、法、德文) 1972年创刊。开始

为季刊,后改为双月刊。小刊名为“研究海洋化学一切问题的国际性杂质”,荷兰出版。主要刊载海洋化学领域中的原始研究论文,与应时的评述文章。内容广泛从化学过程直到理论与实验研究的一切方面都包括于其中。并附有研究简讯、会议报告、书评等专栏。各文均附英文摘要。

《海洋化学》(《marine chemistry》) 1980年日本出版。作者为冈部史郎和清水和雄。全书分三部分内容:1.海洋无机化学;2.海洋有机化学;3.海水资源利用化学。

《海洋化学》(《chemistry of ocean》) 本书系苏联高等学校海洋专业的教科书,1966年出版,作者O. A. 阿列金。书中叙述了海水化学组成,个别组分的存在形式,来源和特性。讨论了海洋中盐组成的演化和化学物质的收支平衡,大洋水与大陆径流、大气、活体生物以及海底沉积物的相互作用。书中还简要地描述了与苏联邻接的某些海域的水化学特性。

《海洋化学》(《marine chemistry》) 一本专著。1969年出版。作者R. A. 霍恩(美)。本书用物理化学原理,比较定量地探讨了海洋中各种化学问题,以揭示海洋中化学过程的实质,在一定程度上克服了过去化学海洋学单纯定性地描述现象的缺点。书中就当时海洋化学新发展的若干基本问题,如水的结构、海洋中各种动力过程、海洋与大气或沉积物的界面上的物理化学性质与过程等,作了比较深入的讨论,对海洋化学早期一些比较成熟的工作成果,也作了概况的叙述。最后还有选择地介绍海洋化学中几个比较独立的专题,如海洋腐蚀、海水淡化与化学资源提取、水声传播的物理化学、海冰以及海洋中生命起源与进化等。

本书已译成俄文和中文。

《海洋化学概论》(generality of marine chemistry) 教科书。台湾海洋学院黄正德编著, 1979年由台湾大洋出版社出版。书中除讲解海洋化学中的一些基本问题外, 还包括海水演化, 海水污染调查与防止, 以及海水营养元素的分析等等。

海洋分析化学 (marine analytical chemistry) 应用化学和物理学方法和原理测定海洋环境中物质的组成、研究其测定方法及有关理论的一门学科。为海洋化学的一个分支。海洋分析化学在海洋中占有重要位置, 几乎海洋化学所有各分支学科都要用到分析技术。由于海洋学各学科之间相互渗透, 物理海洋学、海洋生物学和海洋地质学中也常遇到海洋分析化学的问题。检测的样品不仅包括海水本身, 而且还包括海洋生物、沉积物、和间隙水以及表面膜等等。如果分析对象只限于海水, 则可以称为海水分析化学。所要测的元素可能包括整个周期表中的元素(过渡元素也包括在内)。它们的浓度范围从常量元素的几克/升低到 ^{210}Pb 和其他放射性核素的 10^{-8} 克/升。此外, 对于生理上重要的有机化合物进行测定的要求也日益增加。海洋和港湾污染的监测和控制是海洋化学工作者的一个重要的研究方面, 它的重要性正在日益显示出来, 而且, 它也是分析能力得以充分发挥的一个方面。

直到二十五年前, 海洋化学工作者可以利用的分析技术只有重量法、滴定法。从那时以来, 物理化学技术, 例如原子吸收分光光度法、阳极溶出伏安法和中子活化分析等都得到很大的进展。其中多数具有较高的选择性和灵敏度。在许多情况下, 这些方法用以分析海水可使分析问题简化, 而且当被检测

元素的浓度比以往的方法所能测定的浓度低好几个数量级时也能测出。此外, 在自动化分析方法方面也取得了相当大的成就。传感器的研制得到了很大的发展, 它们可以用于海上现场测定, 但是可用的传感器为数还是十分有限的。微量营养要素的自动比色分析方法, 大大减轻了分析工作者在物理和生物调查中采集大量水样的工作。在仪器分析方法发展的同时, 元素的分离富集方法, 特别是溶剂萃取和离子交换技术也有很大的进展。一些年来海水分析围绕着三大中心课题发展。一、通过某些仪器方法的研究以达到更高的灵敏度。二、研制灵敏传感器。三、研究用以测定海水中元素存在形式(不仅在真溶液中的, 而且也包括在胶体和颗粒物质中的元素存在形式)的各种技术。

近年来, 海水中可溶性有机物的测试方法的发展也很快。

由于许多化合物的含量在取样后的短时间内可能发生变化, 因而通常希望在海上分析或至少能在海上着手进行分析。遗憾的是, 由于振动和前后左右摇晃, 许多较精密的分析仪器不可能在甲板上使用。假若分析所需要的仪器不可能在海上进行测定, 有可能的话, 可以将所测定的组分在船上富集, 而后带回陆地实验室。由于这不仅节省时间和空间, 而且也不必贮存和输送大量的水样, 这样做可以带来很多好处。

在船上分析, 即使条件再好, 由于船的摆动对分析者和仪器的影响, 其精密度也比在陆地上分析结果低。在这方面采用自动化或半自动化分析方法(例如, 对于微量营养盐的测定)具有突出的优点, 因为它的精密度几乎不受船摆动的影响, 因此甚至在手工操作无法进行的颠簸条件下, 它们通常还可以使用。

目前,正在出版痕量金属深度剖面的可靠资料。采样和受沾污的危险问题已获得解决。净化面系统和空气净化实验室已经在使用。沾污的危险对研究痕量有机物也是重要的。在试验痕量金属对生物体的生理效应方面,采用未被沾污的化学试剂和实验器皿也是重要的。

总之,目前海洋分析化学正在蓬勃发展,分析能力已远远超过以往任何时候。

海洋生物医学 (marine biomedicine) 一门研究海洋生物圈中与人类的健康和福利直接或间接有关的所有方面的学科,涉及的领域包括海洋生化学、药理学、药理学、营养学、微生物学、病理学和医学等。这是一门新兴的海洋学科之一,目前世界上有许多国家正致力于该项研究。主要研究内容有:具有医学重要性的海洋生物分类学和生态学、筛选含有生理活性物质的海洋生物、从海洋生物中开发新药、以海洋生理活性物质为模式的药物合成研究、新型食品或有用生化试剂的研究、海洋起因的中毒及其诊断和治疗、有关海洋生物的生理活性物质的化学和药理学研究,对海洋生物的化学刺激的反应、海洋病原微生物、海洋环境对人类生理学的影响等。

海洋污染 (ocean pollution) 由能量特性、辐射水平、化学组成以及生物的丰度和分布等的变化直接或间接所引起的海洋环境的有害变化。海洋污染基本上是人类活动的结果。此外也应注意到,海洋是生活在其中的多种“居民”所产生的各种废弃物的天然贮库,海洋实际上也是陆地上发生的一切地质输送过程的终点站。这些过程由于自海洋之外引入了物质,故也能引起海洋环境的污染。

世界海洋的主要污染源是:污水流出物;向海洋中排放下水污泥和疏浚淤渣;河流排出物和陆地径流;船舶废弃物;偶然溢出的油和化学物质;海港碎屑;工业废弃物;由脱盐工厂等排出的热能。氯代烃,如滴滴涕、艾氏剂-毒杀芬类物质:艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯和毒杀芬。

现已在世界大洋中检出了来自上述方面的污染物。沿岸和近岸水中污染物的浓度最高,那里对人类活动的影响也最大,因此情况更为严重。

海洋污染科学专家组 (Group of experts on the Scientific Aspects of marine Pollution GESAMP) 1968年3月联合国社经理事会通过了秘书长关于“海洋与海洋技术”的报告,该报告提出应采取国际协作,以防止海洋污染,而为了解决防止污染的科学问题和确定国际协作的科学基础。非常有必要在联合国各机构的协助下成立一个专家小组。经政府间海事组织、粮农组织、教科文组织、世界气象组织、世界卫生组织及国际原子能机构的共同筹备,于1969年成立了海洋污染科学专家组。

专家组是上述六个组织的共同办事机构,由该六个组织用自己的经费派遣的专家组成。每年集会一次,会期约一周,会外指定各成员进行专门问题的研究工作。该组织的行政秘书处受托于政府间海事协商组织。

专家组的职能是:向发起组织和政府间海洋学委员会提供海洋污染科学问题的建议,以帮助海洋学委员会及联合国系统各组织发展长期扩大方案;提供有关海洋污染的建议;根据需要帮助筹备有关的会议;研究各发起机构提出的问题;以及向各发起机构要求对特殊问题予以帮助的任何成员国提供援助等。

该专家组的工作为防止和控制海洋污染提供了科学基础。被联合国广为采纳的有关海洋污染的定义,就是由该专家组于1969年提出的。

《海洋污染监测指南》(《Strategies for marine pollution monitoring》) 1976年出版。美国E.D.戈德堡主编。已译成中文。书中讨论了石油及其产品、氯代烃、重金属和放射性元素等海洋污染物质的分析方法及其今后的发展方向,其中对原子吸收分光光度法、气相色谱法、中子活化法等测试污染物的分析程序、实验室比较分析和一些有用的校准标准作了详细的描述。同时介绍了布设测线和选择站位的原则,并指出如何从海水、生物体、沉积物及象河流、排污口之类的污染源中取样的方法。最后阐明了制订局部或区域海洋污染监测计划的准则和方法。

海洋污染膜 (polluted sea slick) 由石油等有机污染物在海洋表面形成的可见膜层。主要出现于近海污染区和船舶运输的航道上。基本成分是类脂物,以烃类和高度酯化的油类占优势,膜层可达数百个分子层的厚度。烃类本身并无表面活性,但因其不溶于水且比重比水小,故能在海面上形成膜层。烃分子层之间的作用力阻碍其在水面上进一步的铺展作用。

海洋有机化学 (marine organic chemistry) 海洋化学的一个分支学科。利用化学的原理和方法以研究海洋环境中有机物质的分子组成、作用和变化规律的科学。海洋中的有机物质主要是生物合成、代谢和分解作用的产物。因此海洋有机化学与海洋生物化学、生物地球化学等学科有密切关系。海洋有机化学的研究成果可直接用于探讨海洋初级生产力、海洋渔业生产、元素地球

化学等方面的问题。海洋环境中有机污染物的来源、浓度级位、迁移变化和环境影响等问题也属海洋有机化学的研究范畴。

海洋有机化学为新兴学科。研究者首先面临的任务是建立准确测定海水中有机物质总量和个别有机化合物的快速分析方法。

《海洋有机化学》(《Marine organic chemistry》) 海洋有机化学的一部专著。1981年出版。全书的作者包括7个国家的19位学者、专家。由F.K.德斯马(荷兰)和R.道森(英国)担任主编。主要讨论海洋环境中有机物质的组成、分布、作用、循环以及相关的分析方法。全书共分16章。(1)导论;(2)化学演化——最初有机化合物的起源;(3)有机物质在海洋生物中的分布;(4)无生命的颗粒物质;(5)控制海水中生源有机化合物分布的过程;(6)浮游生物有机物质的分解、腐植化和水解;(7)天然水中的有机-金属相互作用;(8)海洋环境中的化学传讯物质;(9)海洋有机表面膜;(10)海洋有机光化学;(11)海水中的天然烃;(12)天然含卤有机物;(13)海洋环境中的有机硫;(14)海水中有机碳的测定;(15)海水中有机物质的分析方法;(16)技术状况。此书已被译成中文。

海洋有机污染物 (organic pollutant in sea) 污染海洋环境的有机化合物。种类繁多,大体上可分为三类:(1)需氧有机污染物。指易为微生物分解的有机化合物,如碳水化合物、蛋白质和氨基酸、脂肪、木质素等;主要随造纸厂、制革厂、食品厂、饲料厂、纤维厂等工业废水和生活污水进入近岸环境,在水中经需氧微生物氧化而大量消耗溶解氧,造成水中缺氧。

其污染程度可用生化需氧量 (BOD)、化学需氧量 (COD)、总需氧量 (TOD)、总有机碳 (TOC) 等指标表示。(2) 难降解的有机污染物。指不易被生物降解和化学降解的有机化合物, 如硬洗涤剂、有机氯杀虫剂 (DDT、狄氏剂等)、有机磷杀虫剂、多氯联苯 (PCB) 和某些低分子量卤代烃等。能通过食物链传递而造成危害。(3) 石油烃污染物。主要由海上石油运输、海底采油、石油加工厂工业废水排放等途径进入海洋。在海表面形成油膜, 影响海-空的物质交换和能量交换; 对海洋生物和滨海环境危害很大。

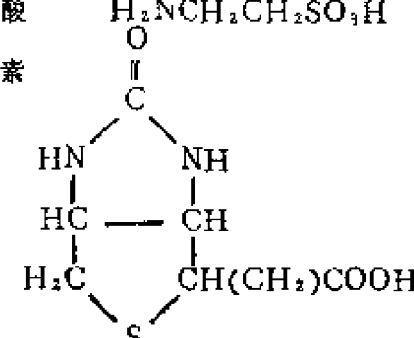
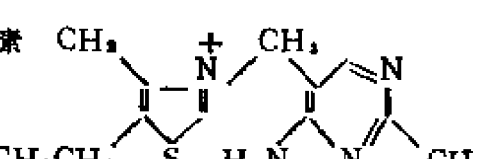
海洋有机硫 (marine organic sulphur) 海洋环境中存在的含硫有机化合物。主要来自海藻和微生物对硫酸盐的直接同化。生物体内的含硫量范围为 0.01—5%, 在海藻、海洋动物和微生物中平均占生物体干重的 0.9%、1.1% 和 0.4—0.8%。

含硫有机化合物为生物体内蛋白质和结构物质的成分, 并以多核苷酸-缩氨酸复合物的形式, 对蓝藻的生长和细胞分裂起刺激作用; 有机硫与某些过渡金属形成比较稳定的络合物, 从而影响海水中的无机化学过程。在有机地球化学过程中, 硫与脱氢、氧化和闭环作用有关。

海洋生物合成的含硫有机化合物主要有含硫氨基酸、磺酸盐、含 C-O-SO₃H 键的硫酸酯和维生素等。其中具有生物活性的有蛋氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、高半胱氨酸、胱硫醚、生物素、硫胺素、谷胱甘肽、牛磺酸和磺基丙氨酸等 (如表)。有机硫在海洋环境中降解后形成硫酸盐、硫化氢和少数挥发性的含硫有机化合物。

在海水中检出的含硫有机物有二硫化碳、甲硫醇、甲硫醚、二甲基亚砷、二甲基二硫、二苯并噻吩、苯并噻唑、萘并苯并噻唑、含硫氨基酸和维生素等。其中有一些易于挥发, 能穿过海—

海洋生物中具生物活性的含硫有机化合物

蛋氨酸	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	磺基丙氨酸	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
半胱氨酸	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	牛磺酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
胱氨酸	$[-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]_2$	生物素	
高半胱氨酸	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	硫胺素	
胱硫醚	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$		
谷胱甘肽	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH}$		

空界面与大气交换, 参与硫的全球循环。

由人类活动输入海洋的有机硫污染物比较复杂, 包括石油产品和合成气中的有机硫、造纸厂的废弃物、某些阴离子表面活性剂、有机硫肥料、杀菌剂和杀虫剂等。

海洋光滑面 (sea slicks) 又称海洋光滑带。海洋表面存在膜层而使表面张力波发生衰减时, 所导致海洋表面的光反射性质发生变化的水表面。通常为一种具银色光泽的漂浮斑块, 特别是在接近水面进行观察时尤为明显。在外观上很容易与同一水域中未被膜层覆盖的不光滑的表面相区别。自然条件下出现的光滑面常呈平行带状。有些光滑面标志着受内波驱使的表面辐合区域, 因此它可以不受风的特殊定向作用的影响; 而有的光滑面则代表受风控制的辐合区, 此时光滑带按风的方向排列。由于这种带状分布, 海表面常出现上升流和辐合区的交替区, 在辐合区或下降流区能观测到大量成膜物质的存在。

海洋表面膜层能造成表面张力波衰减所必须的最低膜压力为 1×10^{-3} 牛顿/米左右, 此时不溶性单分子膜成为紧密堆砌的状态, 形成凝聚膜。

海洋光滑面一般只存在于近岸海域。除生产力特别高或有污染烃输入的海区之外, 在开阔大洋中一般观察不到光滑面。光滑面的形成取决于有充分的成膜物质存在, 且水的循环有利于压缩膜层至足以使表面张力波衰减, 而水中的涡动又不致使光滑面受到破坏。开阔大洋中表面活性分子太少且风浪太大, 不利于凝聚膜的形成。但光滑面能出现于船舶航道上或曾经发生油溢的海域, 这是由于以多分子层存在的石油烃所造成的。

光滑面直接影响海洋表面的物理、

化学性质和物质的海-空交换。因此是海洋化学的一个重要研究对象。

海洋-沉积物界面 (sediment-sea interface) 按法国P.B.梅纳德和J.M.马丁的意见, 海洋-沉积物界面就是厚度为10厘米左右的表层沉积物。由于在此界面附近一些物理化学量存在梯度, 在固相和液相之间发生频繁交换, 因此这里是一个极其重要的交换场所。在这里, 除了一般的物质交换外, 还有火山输入物和热液物质的交换。

深入研究海洋-沉积物界面将能够: (1) 了解沉积物的成因; (2) 估计物质的收支平衡, 加深对海洋化学平衡状况的认识; (3) 查明金属(如Cu、Ni、CO)在多金属矿瘤上的富集机理; (4) 预测沉积在深海底的污染物的最终产物。

该界面的化学可通过固态物质、溶解物质、生物之间的相互作用加以描述。生物是能量的主要来源。现已公认它是影响许多物质在海洋-沉积物之间进行交换平衡的主要因素, 而对物质通量的加强等方面, 至今未有确切的认识。目前应更多地研究生物扰动问题, 这是因为生物扰动使沉积物的最表层几厘米不断发生更新现象, 因而间隙水与上复水的交换要比仅由扩散现象引起的交换剧烈得多。

海洋沉积腐植质 (humic matter in marine sediment) 海洋沉积物中存在的一类结构复杂的高分子量有机物质的混合物。为沉积有机物质的主要组分之一。可用碱溶液自干燥的沉积物样品中提取, 提取液酸化时析出的为腐植酸(HA), 留在溶液中的为富里酸(FA)。

海洋沉积物为生物体的分解产物经再合成而得的物质。按下述顺序变化: 细胞物质的降解产物→含氨基酸和碳

水化合物的复合物——富里酸——腐植酸——油母质。某些类脂物、酚类和色素等也能结合进入腐植质分子中。其组成和结构随沉积深度或沉积物年代而变化。河川搬运的陆地腐植质大部分在河口或近岸带沉出,深海沉积物中的腐植质主要是现场形成的。含有碳、氢、氮、氧、硫、磷等元素,分子量范围为 ~ 700 — $>200\,000$, FA的分子量较低, HA存在于高分子级分中。主要官能团有羧基、酚羟基、醇羟基和巯基等。总酸度为2—7毫克当量/克。含氧官能团主要存在于低分子量级分中; C/H比值随分子量而增加,腐植质/总有机碳比值随地质年代的增加而降低。具有亲水性质和胶体性质。能交换阳离子和络合金属离子。对痕量金属的富集、迁移具有重要作用。海洋腐植质的芳香度、酚含量、氮含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值等与陆地腐植质有明显的差别(见表)

海洋腐植质和陆地腐植质的差别

特性	海洋腐植质	陆地腐植质
芳香度	低	高
酚含量	低	高
氮含量	高	低
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	-22—-24	-24—-29
分子量	低(海水) 高(沉积物)	高

海洋学表及标准联合小组 (Joint panel on Oceanographic Tables and Standards, JPOTS)

1962年成立,当时叫“海水状态方程联合(专家)小组,于1963年第二次会议上,决定改为现名。其任务是为公

布新海洋学常用表进行一切必要的准备工作;对鉴定标准海水提出建议;明确阐述盐度定义、海水状态方程、氧的溶解度和其他性质;特别是引进电导率法作为得到盐度的常规方法;研究按克努森-埃克曼方程计算海水密度时出现误差的原因。

经大量的实验测定和深入地研究之后,专家小组建立了1978年实用盐标(见1978年实用盐度),选择了精确测定的氯化钾溶液作为可复现的电导率基准(见氯化钾溶液比电导),并建立了国际海水状态方程式。

海洋放射化学 (marine radio-chemistry) 是研究天然和人工放射性元素(或核素)在海洋中变化规律的一门学科。主要研究内容为:(1)天然和人工放射性元素(或核素)在海洋水圈、沉积圈及生物圈(包括悬浮物)中的含量、分布规律及转移过程,以弄清它们在海洋中的去向;还研究它们在水圈中的低浓物理化学及各圈之间界面的物理化学变化。

从核武器爆炸(主要指五十一六十年代初)以来,对海洋中人工放射性核素对海洋的污染日益受到重视,美国在比基尼岛核试验以后,日本进行了大量的放射性污染调查,促进了这一学科的建立和发展。目前除了研究调查方法的改进外,已深入到放射性核素在海洋中物理化学过程的研究。(2)应用天然的和人工的示踪原子研究元素在海洋中的吸附、化学沉淀、离子交换和配合物形成等问题;研究一些元素在海底沉积物中的累积机理及海-气交换等问题。

3.研究海洋中水体交换的速度。由于研究 ^{14}C 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{210}Pb 及 ^3H 等放射性核素在海水中的分布,不仅可以确定水体循环的方向,而且还可确定循环延续的时间。(4)应用天然的

和人工的放射性核素研究海洋沉积物的地质年龄和沉积速度。例如,应用铀系不平衡法可以测定珊瑚、软体动物贝壳等的年龄;应用 ^{210}Pb 、 ^{14}C 、 ^{230}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{234}U 和 ^{10}Be 等放射性核素可以研究近海和大洋沉积物及锰结核的沉积速度。(5)应用新技术和新方法研究在天然高度稀释的溶液——海水中微量和痕量(或超微量)的天然和人工放射性元素(或核素)的富集和测定方法,为更好地研究海洋中核素的物理化学性质提供重要的基础。

海洋放射年代学 (marine radio-chronology) 它是应用天然和人工放射性衰变规律研究测定各种地质对象年龄的一门学科。

其测定方法系根据各种放射性核素的性质而不同。测定方法的基本公式为:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

适用于地质年龄测定的放射性核素必须准确知道其核性质,如半衰期、核素的相对丰度和测量方法等。如半衰期不同,则测定地质年龄的时间也不同。

测定海洋沉积物年龄的依据基本上分为:以不平衡方法为基础和以非放射系列核素为基础的两类。

以天然放射系不平衡方法为基础的方法有:① ^{230}Th 法可测定红粘土,球状海泥,贝壳等地质年龄,测量年限为: $5 \times 10^3 - 4 \times 10^4$ 年。② $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 法可测定红粘土,球状海泥,贝壳等地质年龄,测量年限为: $5 \times 10^3 - 4 \times 10^5$ 年。③ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ 法可测定红粘土,球状海泥,贝壳等地质年龄,测量年限为: $5 \times 10^3 - 4 \times 10^5$ 年。④ $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ 法可测定红粘土,球状海泥,贝壳及锰结核等地质年龄,测量年限为: $5 \times 10^3 - 1.2 \times 10^5$ 年。⑤ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法可测定贝壳,珊瑚等生物碳酸盐年龄,测量年限

为: $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ 年。⑥ ^{210}Pb 法可测定海洋淤泥,海水等地质年龄,测量年限为: ≤ 100 年。

以非放射系列核素为基础的方法有:① ^{14}C 法可测定贝壳,碳酸岩等年龄,测量年限为: $5 \times 10^4 - 6 \times 10^4$ 年。② ^{10}Be 法可测定红粘土,锰结核等地质年龄,测量年限为: $5 \times 10^5 - 8 \times 10^6$ 年。③ ^{32}Si 法可测定海洋淤泥,海水,冰块等地质年龄,测定年限为: $\leq 2 \times 10^3$ 年。④ ^{26}Al 法可测定锰结核的地质年龄,测量年限为: 10^6 年。

⑤ ^{55}Fe 及 ^{137}Cs 法可测定海洋淤泥,海水等地质年龄,测量年限为: ≤ 10 年。

海洋放射性 (marine radioactivity)

见“海洋天然放射性核素”、“海洋人工放射性”。

海洋放射性污染 (radioactive contamination of the marine environment) 海洋中现存的放射性物质,可以分为两大类:天然存在的和人工造成的。前者称作天然放射性物质,后者称为人工放射性物质。目前,多数人认为放射性污染是指人工放射性物质或称作放射性污染物质形成的污染。

核实验的降落灰、原子能工业、放射性同位素实验室和核动力船只等排放的废物,是海洋放射性污染的主要来源。由核爆炸进入海洋中的放射性,迄今已达几百万兆居里,从核能利用排入海洋中的放射性,每年达几十万居里。可以预计,核能在人类未来的活动中将成为重要的能源之一。原子能发电站要消耗大量的水用以冷却,地点大都布局在江河湖海的沿岸,尤其是沿海。因此沿岸海域受污染的可能性越来越大。

各种来源的放射性废物,通过大气沉降、雨水冲刷、河流汇集,最终都归

入大海。这些放射性物质进入海洋之后,参与海洋中的各种物理化学反应,不断地影响海洋中元素地球化学的成分,同时有相当一部分被海洋生物浓集,直接影响这些生物的生命活动。人类通过开发海洋的各种作业和活动,通过食用海产品,将直接或间接地受到海洋中各种放射性的影响。

海洋放射性污染的主要危害是潜伏的、长期的,不是几天、几周甚至几年就能表现出来的。整个人体,除了毛发、指甲和皮肤上层外,都容易遭受辐射损伤,其中骨髓、淋巴以及睾丸和卵巢等对辐射特别敏感。不少研究者指出,遗传系统受到损伤以后,对人类具有极为深远的影响。

海洋放射性污染对生物也有长期的、潜在的影响。它有可能破坏现在的生态平衡,影响某些鱼、贝类的产量。有人认为,海洋的放射性污染必将破坏生物生态系中比较薄弱的一环,从而引起灾难性的后果。

溶胶的形成、气泡的破碎和低分子量有机分子的蒸发作用而进入大气;②随微粒的沉降和有机物质的溶解作用而进入水柱;③光化学转化和生物学转化(如图)。

在自然条件下,海洋表面微层处在一一种破坏和更新的动态过程

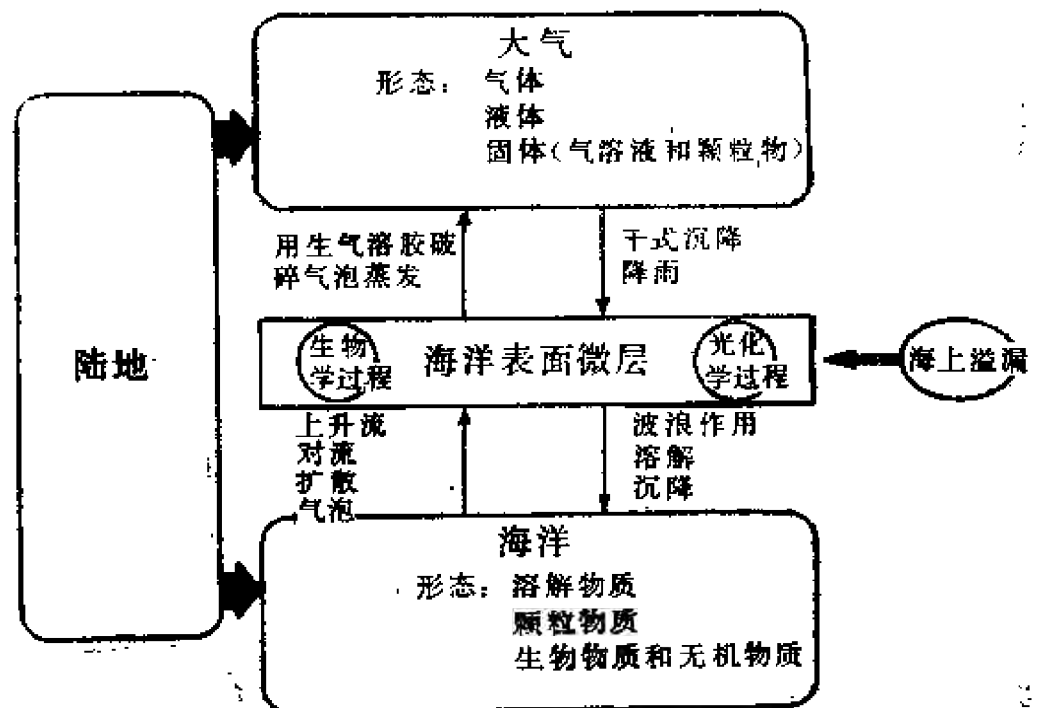
海洋环境的放射性污染已经成为全世界最关心的问题之一。

海洋表面微层 (sea surface microlayer) 又称海洋微表层。微层的厚度与取样的方法有关,多数为 100 ± 50 微米。常采用的微层取样法有筛网法、转鼓法、气泡刮皮法、平板法、漏斗法、薄片法等。

在自然条件下,海水中的表面活性有机物质倾向于在海洋表面富集;腐植物质、类脂物、蛋白质和多糖等在微层中的浓度都比较高;这些物质通过溶解、络合和其他物理-化学束缚作用,能进一步富集氯代烃污染物和痕量金属等。

微层物质的主要输入过程有:①扩散、对流、上升流和上升气泡的搬运。上升的气泡能自水柱中吸附溶解有机物和颗粒物,气泡在海-空界面上破碎时,一部分吸附物被抛入大气,其余残留于海洋表面。②大气沉降的输入。③由于船舶运输和人类活动的直接输入。

微层物质的去向包括:①因风生气



海洋表面微层中物质的来源和去向

中,总的结果是使表面活性强的分子在膜层中得到积累。

在有明显石油污染源的海域,例如在近海石油开发区和船舶的运输的航道上,微层物质以石油烃和高度酯化的油类占优势。此时海面常有可见的膜层。膜层直接影响海洋表面的物理、化学性质和物质的海-空交换。

海洋环境 (marine environment) 海洋占地球面积的71%。海水是一种密度比空气大得多,而且有一定的热容量、流动性和反射率很低的物质,所以海洋是地球上巨大的太阳热能“吸收器”、“分配器”和地球外壳的“调节器”。

大气和地球水圈中的游离氧的主要来源之一是海洋植物的光合作用。每年进入大气的约 2.5×10^{12} 吨氧中,至少50—60%是由海洋输出的。

海洋和大气之间的物质和能量交换是引起大气环流的主要因素。决定世界天气的气旋主要是由海洋通过蒸发和凝结过程而输入大气的热能形成的。这种热能值平均约 10^{13} 千卡/秒,为地表太阳总辐射能的30—50%。

可见,作为人类和动植物生活环境的地理外壳的各种主要特性完全取决于海洋的影响。假若没有海洋,地球上的生命就不可能出现。

海洋对人类生产活动也具有愈来愈大的意义。自古以来就有海上航行。现今,世界上各种方式的运输中,海上运输起着主导的作用。

海洋为人类提供了各种重要资源:生物、化学、矿物和动力资源。地球上生物生产力每年约为1540亿吨有机碳,其中1350亿吨是来自海洋。据估计,海洋每年可向人们提供30亿吨鱼、贝类,现在被利用的每年还不到1亿吨。可见,海洋为人类提供食物的潜力是巨大

的。可以说,海洋将是人类食用性蛋白的主要来源之一。海洋中埋藏的矿产资源同样是极为丰富的。据估计,地球上石油的总埋藏量约有3000亿吨,其中900多亿吨埋藏在海底。近几十年内发现并开始开采的深海矿产锰结核,是一种含锰、铁、铜、镍、钴等二十几种金属元素的经济价值较高的矿瘤。它分布在大洋底,据估计仅太平洋底就有数千亿吨,它所含有锰金属,如按目前的消耗水平(每年140万吨)计算,足能开采14万年。

海洋中海水总体积约为13亿6千万立方公里。其中96—97%为水,其余3—4%为溶解在水中的各种化学元素和它们的化合物,这些物质是一项巨大的化学资源。此外,海水可成为取之不尽的动力资源。初步估计,利用潮汐能每年可发电12400万度。海流、波浪的动能也可用来发电。在科学技术发达的今天,把海水变成淡水直接供人类饮用的愿望已经实现,海洋又可能成为人类工业用水和生活用水的最大来源。

随着生产力的发展,目前人们已从生产的更大深度和广度上向海洋进军,大规模地开发利用海洋生物资源、矿产资源、水利资源、能源和利用海洋空间。

世界大洋是个极为复杂的生化热力学系统,该系统的各部分之间都相互密切联系。因此必须合理利用和保护世界大洋资源。无计划地滥捕鱼类和海洋污染是破坏海洋资源的主要原因。

海洋构筑物涂层 (painting for marine construction) 海洋开发中对大型海洋构筑物所使用的防蚀性涂层。由于构筑物所处的海洋环境具有不同的腐蚀特点,通常按照各部分的具体情况,采用合适的漆种搭配和涂施工艺。表中例举了海洋大气带、浪花飞溅

海洋构筑物涂层示例

涂装部位	涂料品种	涂刷次数	涂膜厚(微米)
大气带	无机富锌底漆	1	75
	厚膜型环氧树脂漆	1	100
	厚膜型丙烯酸酯漆	1	75
飞溅带	无机富锌底漆	1	57
	厚膜型环氧树脂漆或	2	250
	混加玻璃纤维的环氧 树脂漆	2	1000
全浸带	无机富锌底漆	1	75
	环氧沥青漆	1	200

带和海水全浸带的涂层要求。

海洋物理化学 (marine physical chemistry) 海洋化学的一个分支, 它应用物理化学的理论、观点和方法, 研究海洋环境中物质的性质及其相互作用的规律。海洋中发生的物理化学过程常受到物理、生物和地质过程的影响, 正是由于这些影响, 使得海洋物理化学不同于其他的电解质溶液的物理化学。

如果研究的对象只限于海水, 则可称为海水物理化学。如果把研究内容扩展到整个海洋则称为海洋物理化学。

海水物理化学这一名称, 是1959年在纽约召开的国际海洋学会议上由瑞典的L.G.赛冷提出的。他当时讲演的内容是针对整个海洋的, 也就是说, 赛冷当时没有把海水物理化学和海洋物理化学加以区分。

海洋物理化学研究海洋中物质的物理化学性质(例如依数性、密度、粘度、比热、电导、声的吸收等)。其中也

包括热力学性质(例如焓、熵、自由能、体积、膨胀系数、压缩系数等等)。并在此基础上提供了大量的海水状态方程式(见海水状态方程式)。本学科还研究海水的组成、结构、其中包括海水各组分之间的相互作用。此外还研究海洋中的化学平衡现象, 以及各种海洋物理化学参数对于平衡的影响。说明海水各组分相互作用的程度的量是活度系数(用于海盐离子)和海水渗透系数(用于水本身)。在计算海水组分的平均活度系数和单独离子的活度系数方面出现不少理论、模型和公式。

考虑到海水中离子与水以及离子与离子的相互作用对任一海水物理化学性质中, 均可用下述公式表示

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \Sigma (\text{水-离子相互作用}) + \Sigma (\text{离子-离子相互作用})$$

式中 φ° 为纯水的性质。

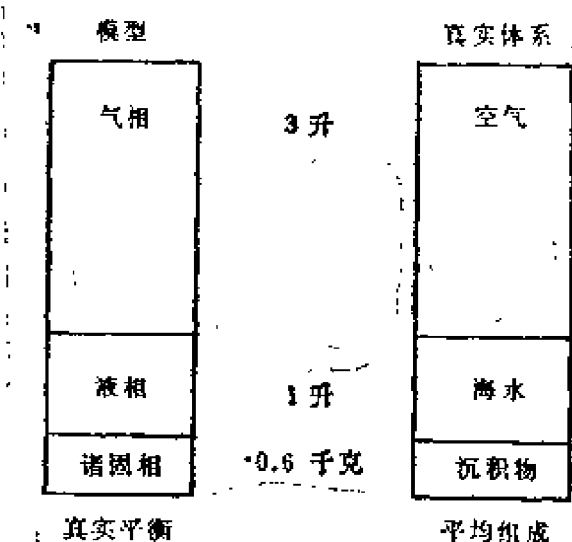
近年来, 特别是在我国, 从原子、分子的角度, 用量子化学的理论和方

法,通过某些结构参数,或通过实验结果的归纳定性和定量地研究了一些海水物理化学问题。

随着海洋化学的发展,又将胶体和表面化学的理论和实验方法,用于研究海洋中的吸附现象,在这方面已取得相当的进展。

目前海水物理化学还处于发展阶段,许多实验方法和理论问题还有待于进一步研究,特别是海水中反应速率的问题。这方面的知识在解释那些处于不平衡状态物质的存在,预见其归宿方面是需要的。

海洋的化学组成模型 (model for chemical composition of ocean) L. G. 赛冷(见赛冷)1959年提出的他把海水的总体积(1.37×10^{21} 升),大气和沉积物的总质量分别除以 1.37×10^{21} ,并将大气的质量换算成体积,得出1升海水与3升大气和0.6千克沉积物相对应,如图所示。



赛冷采用与上述真实体系具有同样数量的各种元素组成一个体系,使其达到真正的平衡,并根据热力学平衡原理进行计算,结果此模拟体系的气相、液

相和固相与实际大气、海水和沉积物的组成接近,这就是海洋化学组成的模型。

应该说,该模型是粗糙的。从(下页)数据可以看出,模拟的气相中,只有氧和氮。整个体系也只包括了54种元素,比实际海洋中的元素少得多。但如果考虑到实际体系中搅拌并不如大多数实验室操作那样良好,海水与沉积物(特别是较下层沉积物)接触不那么充分,海洋中的温度和压力变化较大,生命过程将使海水远远偏离平衡组成,以及计算中所需要的平衡常数不完善等复杂因素,那么可以说,所提出的模型还是反映了海洋的主要特征。

《海洋药理学》 (《marine pharmacology》) 该书为美国夏威夷医学大学副教授M.H.巴斯洛编著。1969年出第一版,1977年补充修订再版。全书总结了约500种海洋生物所分离的可能作为药物的天然物质。参考文献551篇。以自然生物分类系统全面介绍各类海洋生物所提取的生物活性物质,包括提取方法、化学成分、作用、机制、药理性质和临床应用的可能性等。共分十六章:海水的抗菌活性、细菌、真菌、蓝藻、甲藻、隐藻、金藻、海绵、腔肠动物、扁虫、纽虫、环虫、贝类、棘皮动物、半索动物与脊椎动物等。

海洋界面化学 (interface chemistry of ocean)

见界面

海洋腐蚀 (marine corrosion)

海洋环境中金属材料的腐蚀。复杂多变的海洋环境对于不同金属材料具有千差万别的腐蚀影响。相同海洋环境中的不同材料,或是相同材料处于不同海洋环境,往往会发生显著不同的腐蚀状况。甚至时间和季节的变化对此也会有很大的影响。总之,金属材料的腐蚀是海洋

各相中元素的量及主要存在形式¹⁾

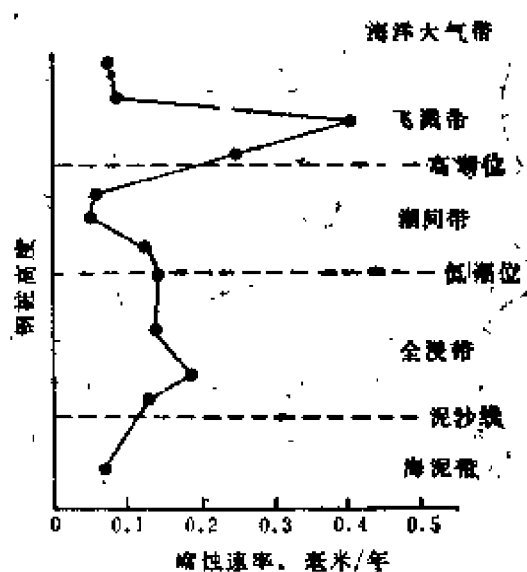
元素	固相含量 (log n)	液相含量 (-log C)	液相中主要 存在形式	固相中主要 存在形式
H ₂ O	—	-1.74	H ₂ O	
Si	-0.78	4.0—4.5	Si(OH) ₄	SiO ₂
Al	-0.27	7.0—7.7	Al(OH) ₃ ?	Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₄
Cl		0.28	Cl ⁻	—
Na	0.54	0.33	Na ⁺	硅酸盐 pH=8.1
Ca	0.28	1.99	Ca ²⁺	
Mg	0.32	1.27	Mg ²⁺	
K	0.40	2.00	K ⁺	
C	0.26	2.63	HCO ₃ ⁻	CaCO ₃
O ₂	—	(1.57, 气体)	(O ₂ , 气体)	CaMg(CO ₃) ₂
Fe	0.26	6.0—7.9; 7.2	Fe(OH) ₃ ?	pE=12.5
Ti	1.25	6.7; >8	Ti(OH) ₄ ?	FeOOH
F	1.54	4.15	Fe, Mg ²⁺	TiO ₂
S	1.4	1.55	SO ₄ ²⁻	
P	1.63	5.5—8.0	HPO ₄ ²⁻	—
Mn	1.85	6.7—7.9	Mn(OH) _{3,4} ?	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
N ₂	—	(1.00 气体)	(N ₂ , 气体)	MnO ₂
Li	2.24	4.3—5.0	Li ⁺	
B	1.5	3.37	B(OH) ₃	
V	2.2	6.9—8.4	VO ₂ (OH) ₂ ²⁻	
Cr	2.6	7.3—9.1	(OH) ₃ ?	
Zn	2.9	6.5—7.7	Zn ²⁺	
Rb	2.7	5.3 6.4	Pb ⁺	
Sr	2.7	3.82	Sr ²⁺	SrCO ₃
Zn	2.8	+	(OH) ₂ ?	
Ba	3.0	6.2—7.4	Ba ²⁺	BaSO ₄
Be	3.4	?	(OH) ₂ ?	
Co	3.6	7.9—8.8	Co ²⁺	CoOOH
Ni	3.1	7.0—8.9	Ni ²⁺	Cu(OH) ₂ ...
Cu	3.2	5.8—8.4	Cu ²⁺ , CuOH ⁺	Cl _{0.5} ?
Ca	3.9	8.1	(OH) ₂ ?	
Br	?	3.08	Br ⁻	—
Y	3.7	3.5	(OH) ₃ ?	YPO ₄ ?
Sa	3.7	7.6	(OH) ₃ ?	SnO ₂ ?
Ce	3.7	8.5	Ce ³⁺ ?	CeO ₂ ?

续表

元素	固相含量 (log n)	液相含量 (-log C)	液相中主要 存在形式	固相中主要 存在形式
Sc	4.2	9	(OH) ₃	ScPO ₄ †
Ge	4.2	>8.9	Ge(OH) ₄	
As	4.4	6.4—7.5	HASO ₄ ⁴⁻	
Mo	4.0	6.8—8.5	MoO ₄ ²⁻	
Cs	4.5	7.1—8.5	Cs ⁺	
La	4.1	8.7	Ca ²⁺ , CaOH ⁺ †	LaPO ₄ †
Pb	4.3	7.0—8.0	Pb ²⁺ , PbOH ⁺	PbO ₂
Th	4.5	>8	PbCl ⁺	
			(OH) ₃	
Sb	5.3	>8.4	Sb(OH) ₅ ⁻ †	
I	6†	6.3—6.7	IO ₃ ⁻	
W	5†	9.3	WO ₄ ²⁻	
Hg	6.8	8.8	HgCl ₄ ²⁻	
Tl	5—6	>10.3	Tl ⁺	
U	5.0	7.9—9.2	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ †	
Se	6.2	7.1—7.4	SeO ₄ ²⁻	
Ag	6.2	7.6—8.9	AgCl ₂ ²⁻	
Ca	6.1	9.3—9.5	CdCl ₂ †	
Bi	6.2	9	?	
Au	7.8	8—10.7	AuCl ₂ ⁻	

†) n和c分别为沉积物和溶液中摩尔原子数

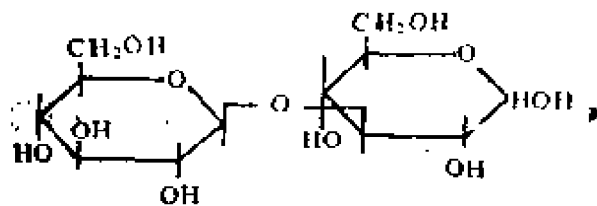
环境中各种有关因素协同作用的结果。腐蚀过程也是复杂而多样的，一般在温度较高、风浪较大的热带海域，腐蚀情况比较严重。按照金属材料所处海洋环境的腐蚀特点，大体分为海洋大气带、飞溅带、潮间带、全浸带和海底带等五个区域。海洋大气带又可分为海面上空和海岸地区，全浸带又可分为浅海区、大陆架区和深海区。碳钢在海洋环境中的腐蚀情况如图所示。其中以飞溅带的腐蚀最严重，这是由于浪花冲刷、干湿交替、温差显著和供氧充分所致。海洋腐蚀给海洋开发事业造成巨大的损失和



碳钢在海洋环境中的腐蚀情况示意图

破坏, 必须注意采取适当的有效措施来防止或减少腐蚀损害。与之相应的学科是海洋腐蚀与控制。它主要包括有腐蚀原理, 腐蚀形态(见腐蚀形态), 腐蚀试验(见腐蚀试验), 各种材料在海洋环境中的腐蚀情况, 以及防蚀方法、技术和设计等内容。

海带二糖 (laminaribiose) 一种二糖, 为海带淀粉(见相应词条)的基本结构单元。可用酸或酶分解制得。



化学结构为2分子D-吡喃葡萄糖以 β -1,3糖苷键结合而成。分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。存在 α 和 β 两种形式。 α 形式: 熔点 $204-206^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 24.9^{\circ}$, 变旋, 最终值为 $+18.6^{\circ}$ (水); β 形式: 熔点 $188-192^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 7^{\circ}$, 变旋, 最终值 $+20.8^{\circ}$ (水)。二水合物熔点 $160-163^{\circ}\text{C}$ 。溶于水 and 乙醇。有还原性。

海带氨酸 (laminine) 又称褐

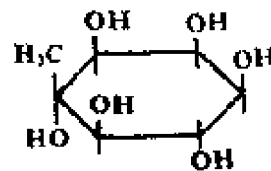


藻氨酸。一种碱性氨基酸。化学结构为N,N,N-三甲基-5-氨基-5-羧基-氢氧化戊铵或N⁺-三甲基-L-赖氨酸内铵盐。二草酸盐半水合物的分子式

$C_{11}H_{24}O_4N_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 。熔点 $122-124^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 10.8^{\circ}$, pK_a 2.30和9.06。以游离状态存在于许多海洋褐藻(例如海带科海带)和陆地植物中。最

初从狭叶海带(*Laminaria angustata*)水提取液中经离子交换色谱法分离得到, 产率0.0054%。具有明显的降压作用。大量服用可使肠腔松弛, 少量可使肠管蠕动微兴奋。对小鼠的半数致死量为394毫克/公斤(静注)。

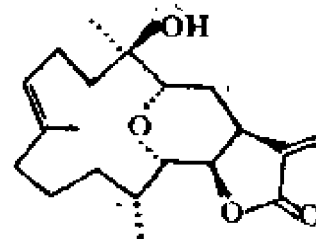
海带糖醇 (laminitol) 一种环



状糖醇。存在于克劳氏海带(*Laminaria cloustoni*)和刺酸藻(*Desmarestia aculeata*)

等褐藻以及脐形紫菜(*Porphyra umbilicalis*)和石花菜(*Gelidium cartilagenum*)等红藻中。可用甲醇提取、色谱法分离制得。分子式 $C_7H_{14}O_6$ 。通常含2个结晶水, 110°C 失去结晶水。熔点 $266-269^{\circ}\text{C}$ (分解), $[\alpha]_D^{25} - 3^{\circ}$ (水)。

海柳珊瑚素 (eunicin) 一种具有

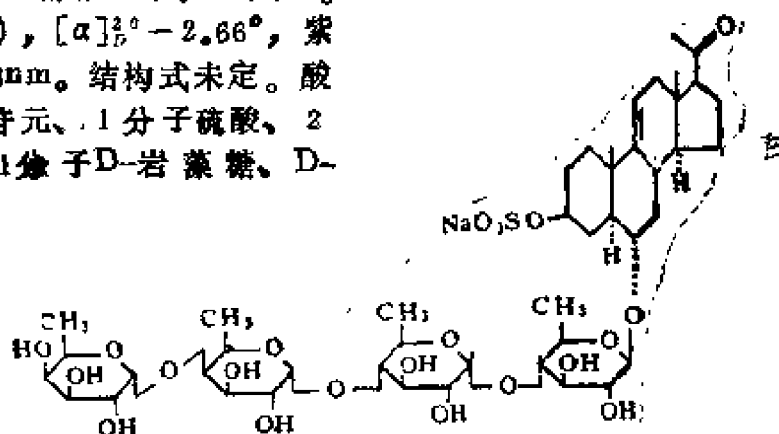


西柏烯内酯骨架的二萜。熔点 $154-155.5^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} - 89.4^{\circ}$ 。最初从巴哈马的海柳珊瑚(*Eunicea mammosa*)分离得到。具有抗菌活性, 能抑制金黄色葡萄球菌和梭状芽孢杆菌生长。

海星皂苷 (asterosaponin)

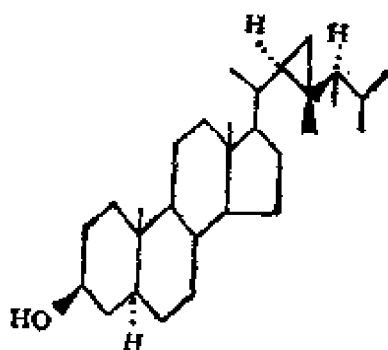
从多棘海盘车(*Asterias amurens*)分离的甾体皂苷混合物之称。主要成分为海星皂苷A, 针状结晶, 熔点 $185-190^{\circ}\text{C}$ (分解), $[\alpha]_D^{25} + 0.03^{\circ}$, 紫外最大吸收带244nm。酸水解得一个 C_{27} 甾醇苷元——海星酮和1分子硫酸、2分子D-奎诺糖和2分子D-岩藻

糖, 结构式如图。另一成分为海星皂苷B。柱状结晶(从丁醇溶剂), 熔点 $189-191^{\circ}\text{C}$ (分解), $[\alpha]_D^{25} -2.66^{\circ}$, 紫外最大吸收带 248nm 。结构式未定。酸水解得一个甾体苷元、1分子硫酸、2分子D-奎诺糖、1分子D-岩藻糖、D-



木糖和D-半乳糖。海星皂苷具有抗病毒活性。

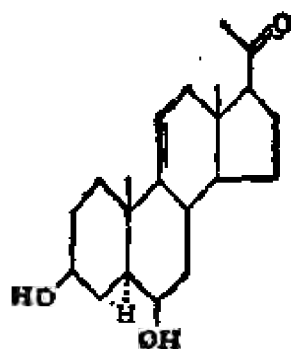
海星甾醇 (acanthasterol, acanthsterol) 一种甾醇。分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。



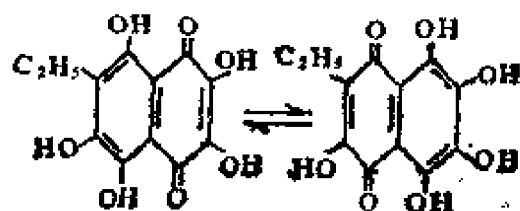
熔点 $179-180^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D +5 \pm 3^{\circ}$ 。化学结构为(22R, 23R, 24R)-22,23-亚甲基-23,24-二甲基-5 α -胆甾-7-烯-3 β -醇, 属于柳珊瑚甾醇的 Δ^7 异构体。最初从长棘海星(*Acanthaster planci*)中分离得到。

海星酮 (asterone) 一种甾醇。熔点 $151-153^{\circ}\text{C}$ ($151-160^{\circ}\text{C}$, $162-163^{\circ}\text{C}$, $193-196^{\circ}\text{C}$)。 $[\alpha]_D +60^{\circ}$ ($+65.2^{\circ}$, $+98.4^{\circ}$)。化学结构为3 β ,6 α -二羟基-5 α -孕甾-9(11)-烯-20-酮。从长棘海星(*Acanthaster planci*)、多棘海盘车(*Asterias amurensis*)、红海燕(*A. rubens*)和

细海盘车(*Marthasterias glaucialis*)等分离得到。



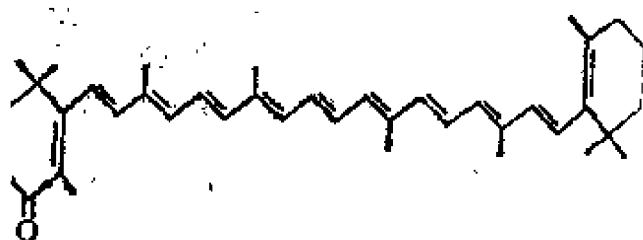
海胆色素A (echinoschrome A)



一种醌类色素。深红色针状结晶。熔点 220°C 。升华性。易溶于乙醇、丙酮和苯; 难溶于氯仿、水和二硫化碳; 不溶于石油醚。溶于氢氧化钠产生紫红色, 与碱金属与碱土金属碳酸盐生成紫色沉淀。化学结构为7-乙基-2,3,5,6,8-五羟

基-1,4-萘醌, 有互变异构。存在于海胆(例如 *Arbacia Liatula*, *Paracentrotus livida*, *Strongylocentrotus purpuratus*, *Echinus esculentus* 和 *Scaphochinus mirabilis*) 的卵、卵巢、壳、刺和其他脏器中, 生理作用不明。

海胆烯酮 (echinenone)

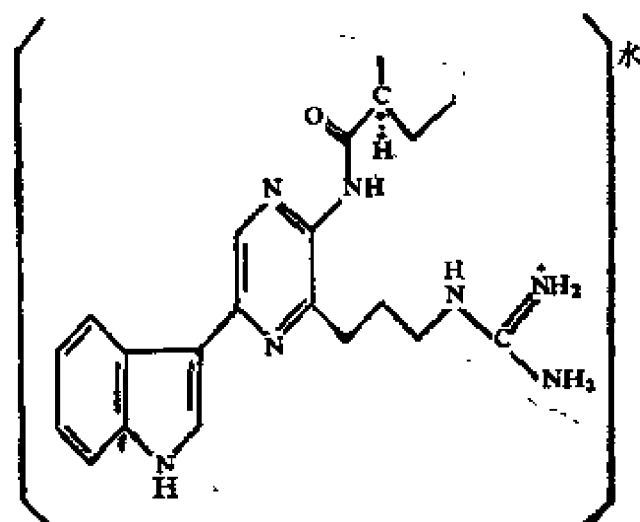
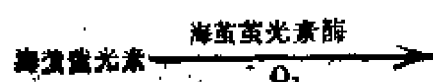


一种类胡萝卜素。分子式 $C_{40}H_{56}O$ 。紫色针状结晶, 有金属光泽。熔点 $178-179^{\circ}\text{C}$ ($179-181^{\circ}\text{C}$)。可溶于苯和二硫化碳; 难溶于甲醇。最大吸收带 $520, 488, 450\text{nm}$ (二硫化碳)。1935年从海胆 (*Strongylocentrotus lividus*) 卵巢中分离得到。存在于许多种棘皮

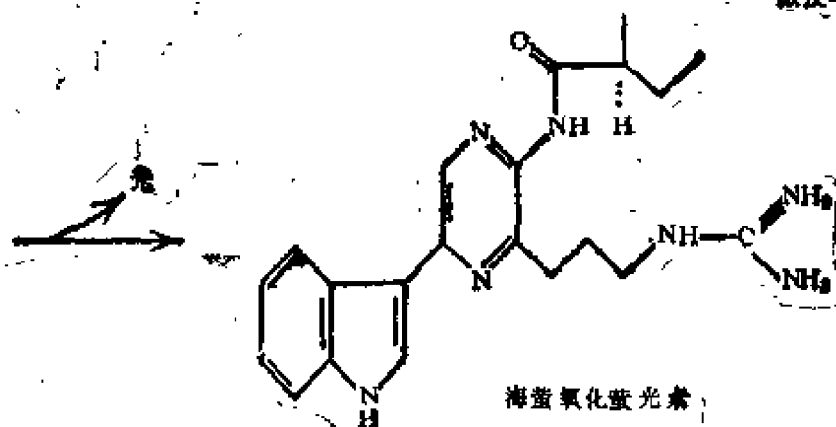
动物、腔肠动物、甲壳动物和蓝藻。早期从蓝藻类的光泽胶藻 (*Rivularia nitida*) 和淡水蓝藻红藻颤藻 (*Oscillatoria rubescens*) 中分离的蓝藻黄素 (Myxoxanthin) 与海胆烯酮为同种化合物。

海萤萤光素 Cypridina (Luciferin)

一种生物发光物质。从海洋介形类甲壳动物海萤 (*Cypridina hilgendorfii*) 甲醇提取液, 经氧化铝或纤维素柱色层分离, 最后以二盐酸盐结晶分离得到。桔红色针状结晶。熔点 $182-195^{\circ}\text{C}$ 。pK_a 8.3 (水)。分子式 $C_{22}H_{27}N_3O$ 。在海萤萤光素酶 (*Cypridina luciferase*) 催化下为氧气所氧化, 通过激发单线态而氧化生成的萤氧化萤光素, 同时放出蓝光。反应图式如下:



激发单线态的海萤氧气萤光素



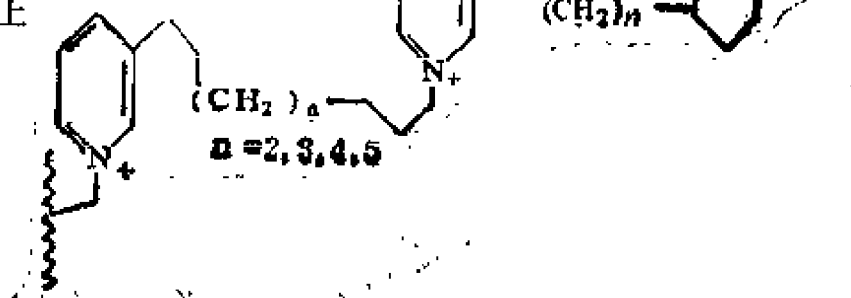
海萤氧化萤光素

海萤萤光素酶 (cypridina luciferase) 一种催化海萤萤光素 (见相应的词条) 发光的酶物质。单纯蛋白。分子量约 53 000 (或 68 000)。疏水性。等电点 4.35。最佳 pH 7.5。米氏常数 (25℃) 0.52×10^{-6} 。最佳盐浓度 0.05—0.07 摩/升 (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+})。不含活性的 $-\text{SH}$ 。KCN, 二乙基二硫代氨基甲酸酯和 8-羟基喹啉不产生抑制作用。

海萝胶 (funoran, funori) 从红藻类海萝 (*Gloiopeltis*) 制得的一种胶质。化学成分与石花菜琼胶相似 (见琼胶), 主要由琼胶二糖组成 (占 55%), 尚含微量的木糖, 不含丙酮酸, 含有大量硫酸, 但其准确的结合方式尚不详。主要的原料海藻是海萝 (*G. furcata*)、鹿角海萝 (*G. tenax*) 和扁平海萝 (*G. complanata*) 等, 均盛产亚洲沿海。我国和日本是海萝胶的主要生产国。制法是将凉干的海萝加水加热成粘稠状溶液, 滤去不溶性藻块后即可使用。故此海萝胶实质上是一种海萝的溶解物, 不是提取物质。也可把滤液减压浓缩, 加酒精沉淀, 但成本稍高。

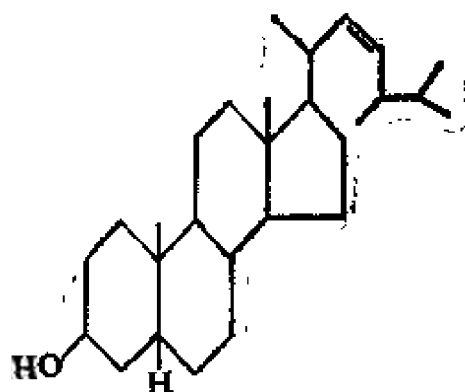
海萝胶的凝胶强度较低, 但其水溶液的粘度很大, 因此主要作为纺织胶料, 尤其适作丝织浆料, 还可作为造纸胶料和陶瓷釉。

海蛇毒素 (sea snake venoms) 存在于海蛇毒素腺体中的毒素的总称。粗分馏物为无色至淡黄色粘滞性液体。毒素本身为无色片状结晶。活性组分主要含有 4 种: 1. 神经毒素: 引起麻痹和致死的主要成分, 化学上为毒多肽:



2. 卵磷脂酶: 引起红血球破坏; 3. 抗凝固酶: 阻止血浆凝固的物质; 4. 透明质酸酶: 主导弥散作用, 促使毒素迅速向组织分布。海蛇包括扁尾蛇亚科 13 种和海蛇亚科 39 种, 无例外都具毒性。主要分布在非洲东北部、亚洲和中美洲的热带海域。一般每条海蛇约含 10—50 毫克毒素 (干重)。对人体的致死量为 3—10 毫克。中毒症状为运动机能障碍、麻木, 肌红蛋白尿和呼吸麻痹, 严重时迅速致死。

海绵甾醇 (spongosterol) —

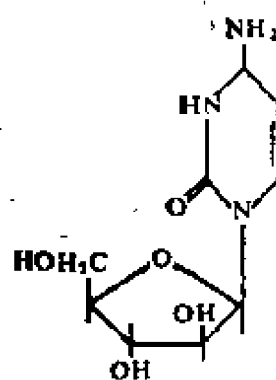
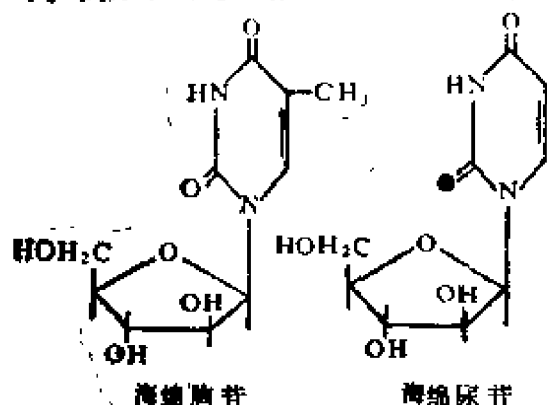


种甾醇。分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ 。无色结晶。熔点 153℃。 $[\alpha]_D^{20} + 10^\circ$ (氯仿)。不溶于水; 可溶于乙醚、乙醇和氯仿。从海绵 (*Suberites compacta*) 中分离得到。

海绵毒素 (halitoxin) 从蜂巢

绵 (*Haliclona viridis*, *H. rubens*, *H. erina*, *H. magnificans*) 水提取液分离的一种毒素混合物。化学结构为3-烷基吡啶单元所组成的高分子聚吡啶盐。已分离得500—1000, 1000—25 000和25 000以上三个不同分子量级分。对鱼类和小鼠显示细胞毒性。能抑制人体口腔癌细胞和宫颈癌细胞的生长。并有抗菌作用和溶血性。对小鼠的半数致死量为2—5毫克/千克。

海绵核苷 (sponge nucleoside) 海



阿糖胞苷

绵中一类特殊的核苷的总称, 主要指海绵胸苷 (spongothymidine) 和海绵尿苷 (spongo-uridine)。前者为1-β-呋喃阿拉伯糖基胸腺嘧啶, 熔点 246—247 °C,

$[\alpha]_D + 80.0^\circ$; 后

者为1-β-呋喃阿拉伯糖基尿嘧啶, (熔点 226—228 °C, $[\alpha]_D + 126^\circ$)。均以游离态存在于加勒比海的隐南瓜海绵 (*cryptothya crypta*) 中。据认为这类核苷为细胞核苷的2'-差向异构体, 参与核酸的代谢。对小鼠L1210白血病显示抑制活性, 并有抗菌作用。已根据海绵核苷为模式合成了1-β-D-呋喃阿拉伯

糖基胞嘧啶, 即阿糖胞苷 (D-arabinosyl cytosine, 简称Ara-c), 其抗白血病和艾氏癌的活性很强, 临床上已用作治疗白血病的主要药物。

海葵毒素 (anemotoxin) 从地中海槽沟海葵 (*Anemonia sulcata*) 分得的一种毒性多肽。包括海葵毒素 I、II、III 三种成分。一级结构均已确定。I 为45肽, 分子量4702; II 为47肽, 分子量4770, 为最主要的成分; III 为24肽, 分子量2678。均有神经毒、心脏毒和阻碍蛋白质分解酶的作用, 能强烈麻痹小鱼和某些甲壳类, 并危害海水浴者。I 和 II 的全致死量为2微克/公斤 (蟹); III 为50微克/公斤 (蟹)。

海藻灰 (kelp) 又称为碘灰。系海藻 (主要指褐藻) 经干燥和灼烧后所得的灰分。一般占海藻的20—40% (重量), 所含成分与海藻种类、生长季节和区域等因素有关, 一般含有碳、钾、钠、碘、溴、氯、硫酸根以及其他水溶性和水不溶性灰分。工业上可用海藻灰提取钾盐和碘。把海藻灰用热水提取, 浓缩和冷却后析出无机钾盐, 剩余母液加入硫酸和二氧化锰, 使碘化物氧化为游离碘, 蒸出得碘晶体。但该法目前已经不采用了。

海藻粉 (seaweed meal) 一种海藻制品。由海藻经干燥和粉碎而得的固体粉末。主要的原料海藻是泡叶藻 (*Ascophyllum*)、海带 (*Laminaria*) 和墨角藻 (*Fucus*) 等。该种产品首先于上世纪在纽因湾地区开始制造, 到本世纪五十年代有较快发展, 挪威、苏格兰、不列颠哥伦比亚、智利、波兰和南非均有生产该种产品。主要作为农业肥料、家畜饲料和生产褐藻胶 (见褐藻酸) 的原料等。

海藻提钾 (potassium from seaweed) 钾是多种大型海藻灰的主要

高牛胆酸 (homotaurine) 一种



氨基磺酸。化学结构为3-氨基丙磺酸。分子式 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ 。熔点 282°C 。从红藻类的舌状蜈蚣藻 (*Grateloupia livida*) 甲醇提取液分离得到。具有降压、强心和抑制皮质响应等生理作用。

UNESCO高压海水状态方程式 (UNESCO high pressure equation of state for seawater). 1980年F. J. 米勒罗等根据七十年代以来在温度为 $-4-40^\circ\text{C}$, 压力为 $0-1000$ 巴, 盐度为 $0-40$ 范围内大量的实验结果, 建立了一个新的精确的海水状态方程式, 这个方程式已为联合国教科文组织海洋学表及海洋学标准联合专门小组第8次会议所承认, 向全世界海洋学组织及学者推荐使用。因此这个高压海水状态方程式冠以UNESCO (联合国教科文组织) 的字样。它也叫作国际高压海水状态方程式。其具体形式为:

$$K = K^0 P / (V^0 - V) \\ = K^0 + AP + BP^2$$

式中 K^0 和 K 分别为外加压力为零和 P 时海水的二阶正割体积弹性模量, V^0 和 V 分别为外加压力为 0 和 P 时海水的比容, K^0 、 A 和 B 与盐度的关系如下:

$$K^0 = K_w^0 + aS + bS^{3/2}$$

$$A = A_w + cS + dS^{3/2}$$

$$B = B_w + eS$$

这里 K_w^0 、 A_w 和 B_w 为纯水 ($S=0$) 的值, 这些值以及 a 、 b 、 c 、 d 、 e 均为温度的函数, 其具体形式如下:

$$K_w^0 = 19652.21 + 148.4206T \\ - 2.327105T^2 + 1.360477 \\ \times 10^{-2}T^3 - 5.155288 \\ \times 10^{-5}T^4$$

$$A_w = 3.239908 + 1.43713 \times 10^{-3}T \\ + 1.16092 \times 10^{-4}T^2 - 5.77905 \\ \times 10^{-7}T^3$$

$$B_w = 8.50935 \times 10^{-5} - 6.12293 \\ \times 10^{-6}T + 5.2787 \times 10^{-8}T^2$$

$$a = 54.6746 - 0.603459T \\ + 1.09987 \times 10^{-2}T^2 \\ - 6.1670 \times 10^{-5}T^3$$

$$b = 7.944 \times 10^{-2} + 1.6483 \times 10^{-2}T \\ - 5.3009 \times 10^{-4}T^2$$

$$c = 2.2838 \times 10^{-3} - 1.0981 \\ \times 10^{-5}T - 1.6078 \times 10^{-6}T^2$$

$$d = 1.91075 \times 10^{-4}$$

$$e = -9.9348 \times 10^{-7} + 2.0816 \\ \times 10^{-8}T + 9.1697 \times 10^{-10}T^2$$

米勒罗等对此方程进行了大量的验算。在所有的1908个实验数值的 T - P - S 范围内, V^P 的计算值的标准偏差为 9×10^{-5} 厘米³/克, 而在大洋水的 T - P - S 范围内, V^P 计算值的标准偏差为 5.0×10^{-6} 厘米³/克。对纯水, 其计算值的标准偏差为 4.3×10^{-6} 厘米³/克。此方程式不仅精度高, 适用的 T - P - S 范围广, 而且结构比较简单, 能清晰地表示出决定海水体积弹性模量的“纯水项”、“标准大气压项”和压力项。这就给理论研究、实验和计算带来了方便。

米勒罗等人的上述研究工作代表了当前世界上在海水状态方程方面所达到的水平。

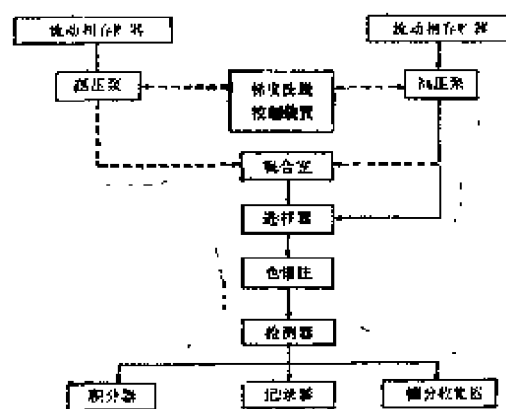
高级醇 (higher alcohol) 一般指分子中含六个碳原子以上的高碳数脂肪醇。主要与高碳数脂肪酸 (即高级脂肪酸) 结合成酯的形式存在于动物蜡和植物蜡中。多为偶碳正链醇。海洋蜡酯的高级醇总是饱和的或单不饱和的。表层生物富含具一个双键的 $\text{C}_{20:1}$ 和 $\text{C}_{22:1}$ 脂肪醇, 中层和深层生物则多含十六烷醇。例如十六烷醇存在于抹香

鲸脑油的鲸蜡中,故又名鲸蜡醇;廿碳烯醇和廿二碳烯醇存在于浮游动物(特别是桡足类镖水蚤)的类脂中;鲨鱼的油中含有与甘油结合成醚的十六烷醇、十八烷醇和十八碳烯醇。海水中的高级醇倾向于在表面富集,已在海洋表面膜中检出了十二烷醇、十六烷醇、廿碳烯醇和廿二碳烯醇。在海洋近代沉积物和古代沉积物中分别鉴定了 C_{12} — C_{20} 和 C_{14} — C_{22} 间的正链脂肪醇,并具有明显的偶碳优势。

高速液相色谱法 (high speed liquid chromatography) 又称高压液相色谱法或高性能液相色谱法,简称HPLC或HSLC。系以高压下的液体为流动相的液相柱色谱法。

与经典的液相色谱法比较,此法具有以下特点:(1)在高压下流动相的流速加快,能大大缩短分析时间;(2)在高压下有可能采用粒径很细(一般为30—40微米,最低可达10微米以下)的高性能固定相,使柱分离效率大幅度提高;(3)有灵敏度较高、能连续测定组分的检测器。

高速液相色谱仪由高压泵、色谱柱、检测器、温度控制系统、进样系统、信号记录系统和馏分收集器等部件所组成(如图)。



高压液相色谱法流程示意图

高压泵有往复泵、柱塞泵和气动放大泵等类型。色谱柱一般采用细颗粒、窄筛分吸附剂或涂固定相载体的填充柱。检测器有紫外、差示折光、荧光分光、氢火焰电离、电容、电导和库仑检测器等。信号记录系统与气相色谱仪类同。为了提高分离效率,可采用双泵和连续变换两种不同性质流动相混合比例的梯度洗脱装置(见图中虚线箭头所示)。馏分收集器收集分离后的组分,可用其他分析仪器或方法作进一步的定性鉴定。在海洋化学和海洋污染监测中主要用于不易挥发或遇热易分解的有机组分(如氨基酸、糖类、芳香烃等)的分离、分析。

高温电渗析法 (high temperature electrodialysis) 一种海水淡化方法。电渗析海水淡化(见电渗析)的操作温度均在常温(0—40℃)。如果把操作温度提升到65—95℃,则称为高温电渗析。其优点是原水温度升高,溶液和离子交换膜的电阻下降,溶液的粘滞性减少,离子扩散速度加快,因而可以提高装置运行的电流密度、降低电能消耗,增加产水量和降低运转费用。

该法为七十年代出现的一种电渗析淡化新技术,目前已进入实用化发展阶段。美国正建造一座日产379吨淡化的实验装置。主要存在的技术问题是离子交换膜的耐热性能尚不够理想,需要进一步改进和提高。

容量分析 (volumetric analysis) 化学分析中的一种定量分析方法。将试样制成溶液,滴加已知浓度的标准溶液,直到反应终了为止。根据所用标准溶液的体积,计算被测成分的含量。较重量分析方法操作时间短,手续简便。

衰变 (decay or desintegration) 放射性核素的原子核是不稳定的, 它会放出某种射线而转变为另一种核素或转变到另一种状态去, 这种过程称为衰变。原子核衰变的方式有 α 衰变、 β 衰变和 γ 衰变 (γ 跃迁) 三大类, 放出的射线有 α 、 β 、 γ 、 x 射线以及中微子。衰变是放射性原子核的特性, 它基本上和原子的物理化学性质无关。

海洋中溶存着许多天然和人工放射性核素, 其中有的核素就是由某种核素 (即母体) 衰变而来的。

衰变率 (decay efficiency) 和半衰期一样, 也是一种描述放射性元素 (或核素) 衰变快慢的量, 它表示放射性元素 (或核素) 在单位时间中衰变的几率。衰变愈快的元素 (或核素), 半衰期愈短, 衰变率愈大。放射性元素 (或核素) 的衰变率与半衰期成反比。

衰变常数 (decay constant) 在 $N = N_0 e^{-\lambda t}$ 式中的衰变常数 λ 可写成:

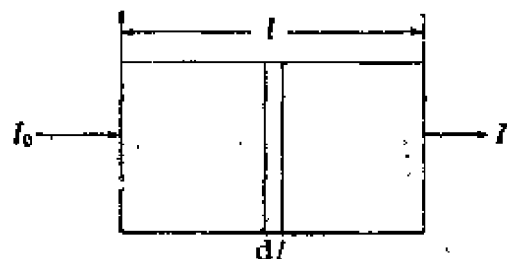
$$\lambda = -\frac{\frac{dN}{dt}}{N}$$

它的物理意义就是在单位时间内每一个核的衰变几率。每一种放射性核素都有它特定的衰变常数, λ 数值大的放射性核素衰变得快, 小的则慢。衰变常数的因次是 $[\text{秒}]^{-1}$, 例如, ^{60}Co 的衰变常数为 $4.439 \times 10^{-9} \text{秒}^{-1}$, 而 ^{109}Ag 的衰变常数则为 $4.73 \times 10^{-8} \text{秒}^{-1}$ 。由此可知, 衰变常数也是用来表示放射性核素的特征。

唐南平衡 (Donnan equilibrium) 由于蛋白质一类的大分子或大离子不能透过半透膜, 而溶剂等小分子和普通的小离子却能自由通过, 因此当

有蛋白质这类大分子电解质存在, 半透膜两边达到平衡时, 膜两边电解质的浓度并不相等。这种平衡叫唐南平衡。

朗伯-比尔定律 (Law of Lambert-Beer) 若光照到物质上, 不论是气体、液体、固体都吸收光。如图所



示, 假设光照射厚度为 l 的物质上, 强度为 I_0 的入射光的一部分被吸收, 而变成强度为 I 的透射光透过去, 则由于被吸收的比率与入射光的强度成正比, 因而可得下式:

$$\frac{dI}{dl} = -KI$$

$$I = I_0 e^{-Kl}$$

K 是常数, 并称为吸收系数, 换为常用对数可得下式:

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

ϵ 称为消光系数, 与吸收系数同样是表示吸收光程度的常数。在溶液中, 光的吸收不仅受液层的厚度影响, 而且也受溶液浓度 C 的影响。在这种情况下, 前式变成 $dI/dl = -KCI$, 即

$$I = I_0 e^{-KCI}$$

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

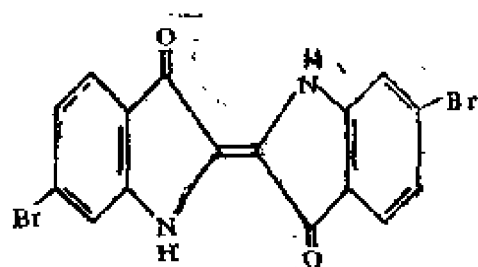
这被称为朗伯-比尔定律。也就是说, 溶液的浓度 C 与液层厚度 l 的乘积 Cl 为一定时, 光的吸收通常应该是一定的。光的吸收量因入射光的波长不同而不同。用图来表示入射光波长与消光系数或吸收系数的关系曲线称为吸收曲线。吸收曲线已被应用于物质的鉴定。

物质结构的判断、化学变化状态的研究、物质的定量分析等方面。

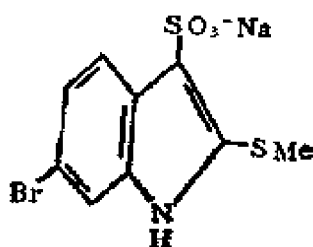
准确度 (accuracy) 测得数值 (即近似值) 对真实数值 (即准确值) 的接近程度。某测得数值的准确度愈高, 表示愈接近真实数值。习惯上常用相对误差表示, 其数值愈小, 则准确度愈高。

泰尔红紫 (Tyrian purple)

又称古代紫和帝王紫。一种海洋动物性染料。地中海沿岸一种软体动物枝骨螺 (*Murex brandaris*) 分泌淡黄色液体, 在光和空气中逐渐变色, 最终成为紫色物质, 可作染料使用。公元前1500—1400年腓尼基人开始用它作织物染色, 成为一种很贵重的染料, 尤以地中海古城泰尔 (Tyre) 最著名, 故取名泰尔红紫。化学结构为6,6'-二溴靛蓝。但现今已无实用价值。泰尔红紫本身并



非该动物的直接代谢物, 而是由前身物6-溴-2-甲巯基吲哚-3-硫酸盐在光照下形成的。

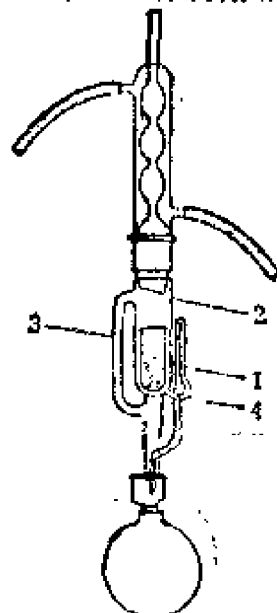


泰特-吉布森海水状态方程式
(Tait-Gibson's equation of state

of seawater)

见比容

索氏提取法 (Soxhlet extraction) 一种利用溶剂回流和虹吸原理,



索氏提取器

一种利用溶剂回流和虹吸原理, 自固体样品中提取化学组成的方法。在海洋化学中主要用于自海洋生物和沉积物样品中提取有机组分。此法用少量溶剂能进行多次连续提取, 效率极高。提取装置如图。将粉碎的固体样品装入滤纸筒1内, 放入提取器2中。提取器的上、下端分别与冷凝管和烧瓶相连接。溶剂在烧瓶中沸腾时, 蒸气通过玻璃管3上升, 被冷凝为液体滴入提取器中, 当液面超过虹吸管4的最高处时即发生虹吸而流回烧瓶; 溶剂再蒸发, 不断循环; 提取出的组分被富集到烧瓶中。

索伦森pH标度 (Sorensen pH scale) 1909年丹麦化学家S.P.L.索伦生提出的pH定义是:

$$\text{pH} = -\log_{10} C_H$$

式中 C_H 为氢离子浓度。他用下述电池测定溶液的pH:

$\text{P}_1, \text{H}_2, \text{溶液} x$ [盐桥] $0.1M$ 甘汞电极并根据当时流行的阿伦纽斯和能斯脱的经典概念, 解释电解质溶液的性质以及电动势和电池反应之间的关系, 把测得的电动势与溶液的氢离子浓度用下式联系起来 (见能斯脱公式):

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln C_H (\text{溶液} x)$$

$$= E^0 + \frac{2.303RT}{F} \text{pH (溶液 } x)$$

索伦森用一系列 NaCl-HCl 混合物进行标定, 这些混合物的 C_{H^+} 根据电导测定的结果进行计算, 此时假定 $C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}} \cdot \alpha$, C_{HCl} 为盐酸的体积摩尔浓度, α 为盐酸的离解度, $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$, λ 和 λ_{∞} 分别为实验浓度下和无限稀释时的当量电导。

现已清楚, 有两个原因使这种实验方法不能测出混合物中的氢离子浓度。第一, 上述电动势公式仅对理想溶液才成立, 而且也只在两次测量的液体接界电势 (见液体接界电势) 严格相等时才成立, 也就是仅当剩余接界电位为零时才成立。在近代的 pH 定义中, 用活度代替浓度。第二, 现在知道, 强的单元酸溶液中氢离子浓度等于 C_1 而不是 $\alpha_1 \cdot C_1$ 。

因此, 索伦森 pH (记作 pSH) 即不是氢离子浓度也不是氢离子活度的量度。不如说这是一个惯用标度, 是根据操作和特定的公式确定的。例如 25°C 时有

$$\text{pSH} = \frac{E - E_0}{0.05915}$$

式中 $E_0 = 0.3376$ 伏。

尽管 pSH 与化学平衡没有简单的直接关系, 但该 pH 标度还是广泛地被应用过, 在老的海洋化学文献中出现的就是 pSH。

索洛扎诺法 (Solozano method)

见吡啶酚蓝法

载体 (carrier) (1) 为增加

催化剂或吸附剂的有效面积, 一般使催化剂或吸附剂附着于多孔的物体表面, 此种多孔物体称为载体。常用者如玻璃丝、石棉绒、浮石、硅胶、活性碳等。

(2) 在某种催化或吸附作用中, 常借

中间物的生成以达到催化或吸附的目的。例如醋酸与氯在日光照射下合成一氯醋酸, 常加入少量的红磷、硫或碘作为载体。(3) 使溶液中微量元素 (或化合物) 能在某种化学处理中合理沉淀, 常加入少量的同族元素 (化合物) 使之一起沉淀, 此种生成沉淀的加入物称为载体。如在镉盐溶液中加入钡盐后, 再经化学处理使其生成硫酸镉及硫酸钡沉淀, 此时硫酸钡即为硫酸镉的载体。(4) 在微量放射性同位素的操作过程中, 常加入适量稳定同位素以稀释之, 此种加入的稳定同位素称为载体。

盐 (salt) 盐是一种由酸中的

一个或多个氢离子为碱中的一个或多个阳离子所取代而形成的化合物。氯化钠 (NaCl) 是盐酸 (HCl) 中的氢离子为氢氧化钠 (NaOH) 中的钠离子 (阳离子) 取代而成。

大洋水中含盐总量为 5 亿亿吨左右, 其中食盐占 77%。其他盐当中有硫酸钙 (CaSO_4)、硫酸镁 (MgSO_4)、氯化镁 (MgCl_2) 溴化钠 (NaBr)、氯化钾 (KCl) 等。

盐析 (salting out) 溶液中加入无机盐 (如食盐等) 而使溶解物质析出, 或使溶胶和高分子化合物聚沉的作用。在后一种情况下, 加入的无机盐首先中和胶粒的电荷, 接着通过水化作用夺取溶液中的自由水, 最后便夺取高分子化合物的水合水使之失掉稳定性, 发生聚沉。

盐度 (salinity) 见绝对盐度、1902 年盐度、盐度重新定义、和 1978 年实用盐度。

盐度与氯度关系式 (relationship relating salinity to chlorinity) 1902 年在建立盐度和氯度定义的同时, 也建立了盐度与氯度的关系式, 即:

$$S = 0.030 + 1.8050 Cl_{\%}$$

此式习惯上也称为盐度公式,由它可将海水样品的氯度值换算成盐度。这一公式是根据从波罗地海、挪威海及红海取得的九个水样,并分别测定其氯度和盐度而得到的。九个水样中有6个取自波罗地海(盐度从2.688—28.946)。这些样品都受到流入波罗地海的河水的影响。盐度公式中的常数表示氯度为零时盐度仍不为零,而是0.030,这与河水成分有关。此公式难以准确地代表大洋水的情况。例如大洋水由于蒸发和降水产生盐度变化,使用上式就会产生误差,1千克海水被 n 千克雨水冲稀时,其盐度的真实值应为

$$\frac{S}{n+1} = \frac{0.030}{n+1} + 1.8050 \frac{Cl_{\%}}{n+1},$$

$$\text{而通过氯度值得出的盐度则为: } S = 0.030 + 1.8050 \frac{Cl_{\%}}{n+1},$$

$$\text{两者盐度值相差为 } 0.030 - \frac{0.030}{n+1}。$$

1962年由国际有关海洋学术组织的代表组成的专家小组,考虑到盐度应保持历史的一致性,并能代表大洋的情况,将盐度公式改为:

$$S = 1.80655 Cl_{\%}$$

此公式与上式在 S 为32至38范围内,仅差0.0026在低盐时差别较大,如盐度为6时,差值为0.025。

自从使用1978年实用盐度(见1978实用盐度)后,氯度和盐度已分别为两个独立参量,盐度与氯度关系式已不再应用。

盐度重新定义 (redefinition of salinity) 根据电导率比值 R_{15} 叙述的盐度定义。 R_{15} 是海水样品为15°C,压力为一个标准大气压下的电导率与盐度准确为35的海水在相同温度和压力下的

电导率的比值。并用下述方程式定义盐度:

$$S = -0.08996 + 28.29720 R_{15} \\ + 12.80832 R_{15}^2 - 10.67869 R_{15}^3 \\ + 5.98624 R_{15}^4 - 1.32311 R_{15}^5$$

所谓盐度重新定义是相对于1902年的老定义而言的。自五十年代中期开始,对1902年盐度老定义产生了疑问。第一是电导盐度计的发展,测定盐度的准确度提高了,氯度测定法已不是唯一确定盐度的标准方法,第二对过去测定盐度方法的准确性产生了怀疑,第三是盐度与氯度关系(见盐度氯度关系)是否能适用于平均大洋水。由于上述原因由几个国际海洋组织的代表组成联合小组,联合国教科文组织召开了联合小组会议,讨论了有关问题。为保持盐度的连续性,决定将盐度与氯度的关系式改为:

$$S = 1.80655 Cl_{\%}$$

1966年推荐了上述盐度定义,并由联合国教科文组织和英国国立海洋研究所联合出版了“国际海洋表”,以便使用电导方法求得盐度。1969年一些国际组织接受这一推荐,并建议海洋工作者在实际工作中采用上述规定。

盐误差 (salt error) 在海水介质中由于盐度影响,某些元素形成有色络合物的平衡常数比蒸馏水介质大,造成同一浓度元素在海水中呈现颜色强度比在蒸馏水低,二者差值称为盐误差。在蒸馏水与海水介质中摩尔吸光系数比值称为盐误差校正系数。例如用硅钼黄法测定海水中硅酸盐,盐度为36.2时其盐误差校正系数为1.70。海水样品经空白校正后的测得值乘上盐误差校正系数即为真值。

盐桥 (salt bridge) 在倒置的U形管中装入盐(例如KCl)溶液,放在两个溶液之间,看上去象桥,故得名。用它代替原来两个溶液的直接接

触,以消除其间的液体接界电势(见液接电势)。这里KCl溶液称盐桥溶液。其 K^+ 和 Cl^- 的迁移数(见离子迁移数)几乎相等,且不受温度的影响。此外 NH_4NO_3 溶液也有类似的性质。

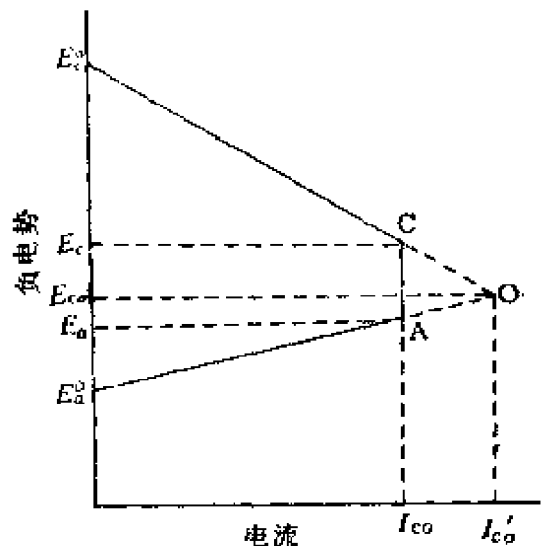
盐雾试验 (salt spray test) 是一种通用的加速腐蚀试验。试验在盐雾箱里进行。一般所采用的试验条件是:含氯化钠0.5—5%的中性溶液,喷雾空气压力0.7—1.8公斤/厘米²,盐雾搜集0.1—0.4升/米²·小时,温度 $35 \pm 2^\circ C$,连续喷雾8小时,停喷16小时,,试片与垂直线呈 15° — 30° 倾角。试验条件也可以仿照实际情况选定。针对海洋环境中的金属腐蚀,试验溶液可以改用天然海水或人工海水,也可以适当缩短喷雾-停喷的周期来模拟潮间带和飞溅带的情况。根据具体要求可以设计制造专用性的盐雾试验装置。盐雾试验不仅广泛用来评价金属材料、镀层和各种涂料的耐蚀或防锈性能,并且也常用来配合锈层分析和其他腐蚀试验。

盐酸标准溶液 (normal solution of hydrochloric acid) 用pH电测法测定海水碱度时所需的已知浓度的盐酸溶液。其浓度为0.008N左右,由优级纯的盐酸配制而成。目前只有我国国家海洋局第二海洋研究所作这项工作。它能为海洋调查工作提供方便,调查时使用统一的盐酸标准溶液极有必要。

为准确标定盐酸标准溶液的浓度须用两种以上的方法对照,上述单位采用了指示剂法和电势滴定法。除配制准确外,对所用仪器的精度也有很高要求。已确认,上述单位配制的盐酸标准溶液经18个月的存放,其浓度变化小于0.2%,达到了技术指标,完成了实验室的研制工作。

埃文斯图 (Evans diagram)

表示腐蚀电池(见腐蚀电池)中电流与电势关系的简化图。最早是由英国U.R.埃文斯提出并用于电化学腐蚀体系,故以此命名。该图实际上只考虑腐蚀电池中阴极极化、阳极极化和电阻极化的相对大小,而不管电势与电流变化的详细情况。典型埃文斯图如图所示。图中 E_c^0 和 E_a^0 分别为阴极区和阳极区的平衡电势(见平衡电势), E_c 和 E_a 分别为阴极区和阳极区的腐蚀电势(见腐蚀电势), E_c^0 和 CE^0A 分别是阴极极化曲线和阳极极化曲线,($E_c - E_a$)是电阻极化所产生的电压降, I_{co} 是腐蚀电流。若极间电阻为零时,阴极区和阳极区的腐蚀电势都趋向于 E_{co} ,则腐蚀电



埃文斯图

流增至 I'_{co} 。运用埃文斯图能简单表示出腐蚀电池的各种控制类型,即阴极控制型、阳极控制型、电阻控制型和各种混合控制型。例如海水中的钢铁腐蚀基本上属于阴极控制型;铝合金和不锈钢的腐蚀多属阳极控制型;表面涂漆的金属和海洋大气腐蚀(见海洋大气腐蚀)有时属于电阻控制型。

埃克曼海水状态方程式 (Sea water equation of state of Ekman)

见比容

逗留时间 (residence time)

1952年T.W.巴思引入海洋学的,用以研究和估计海水或海洋中化学元素循环速率。根据各种元素的平均逗留时间大小,可以推测其溶有状态及反应能力。

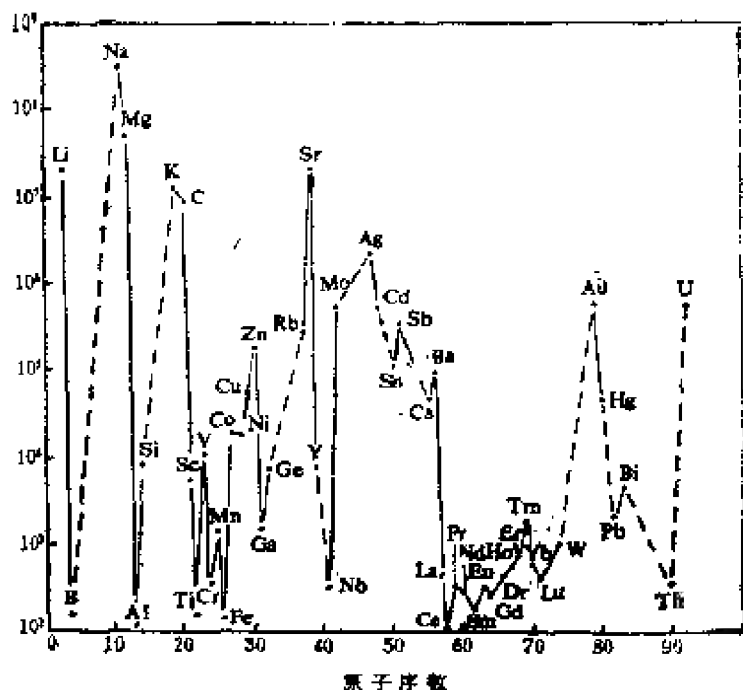
计算中假设,海水已经历充分地混合搅拌,其中的水或各种元素的收、支处于平衡状态。海水中成分*i*的平均逗留时间 τ_i 定义为

$$\tau_i = \frac{Q_i}{dQ_i/dt}$$

式中 Q_i 是成分*i*在海洋中存在的总量;

$\frac{dQ_i}{dt}$ 是单位时间内成分*i*进入(或离开)海洋的量。

由上述定义求得各种元素的逗留时间见下图



元素平均逗留时间与原子序数的关系图

元素在海水中的逗留时间的对数值与原子序数的关系见上图。可以看出:

- ①逗留时间随元素的原子序数周期性的变化;
- ②碱金属与碱土金属的逗留时间很长,且随原子序数增加而缩短;
- ③铝、铁、铬和钍等容易生成氢氧化物,逗留时间则短;
- ④过渡元素的逗留时间随原子序数增加而增长。

配位化学 (coordination chemistry)

见配位化合物

配位化合物 (coordination compound) 在1979年9月中国化学会召开的无机化学科研论文报告会上,中国化学会无机化学专业委员会名词小组决定采用配位化合物这个术语,但为照顾已有的习惯,暂时仍可并称为络合物。由于配位关系而形成的复杂离子仍叫做络离子。所谓配位化合物,它的原始含义是由于生成配位键而产生的化合物。在尹敬执和申泮文合编的《基础无机化学》上采用了这样的定义:配位化合物是指具有一定稳定性、在溶液中仅部分离解或基本上不离解的一部分“分子化合物”。配位化合物可以是离子型化合物,例如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ 。其中含有一个或多个离子。配位化合物亦可以是非电解质,例如 $[\text{Pt}^\text{II}(\text{NH})_2\text{Cl}_2]^\circ$ 。这里给出的配位化合物的定义并不是十分严格和绝对的,因为在配位化合物,复盐和简单化合物之间存在着一系列的过渡情况:有些复盐可以看成是不稳定的配位化合物,有些复盐又可以是简单化合物的简易加合;又例如本来看作是简单化合物的水合晶体,而按上述定义却是配位化合物等等。

配位化合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 无论是在固体状态还是在溶液中,都包含络离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,方括号表示一个络离子,包括在方括号之内的是这个络离子的组成,叫做内配位界,硫酸

续 表

元 素	海水中化学元素逗留 时间(年)	元 素	海水中化学元素逗留 时间(年)
Li	3.4×10^6	Mo	7.5×10^5
Be	1.5×10^3	Ag	5.0×10^3
B	1.1×10^7	Cd	5.0×10^5
F	5.2×10^5	Sn	1.0×10^5
Na	6.8×10^7	Sb	4.5×10^4
Mg	1.2×10^7	I	1.1×10^6
Al	2.5×10^3	Cs	5.6×10^5
Si	1.2×10^4	Ba	5.0×10^4
P	1.1×10^5	La	1.3×10^3
S	1.1×10^7	Ce	8.4×10^2
Cl	1.0×10^3	Pr	9.0×10^2
Ar	2.8×10^4	Nd	5.9×10^2
K	6.8×10^6	Sm	6.3×10^2
Ca	1.0×10^6	Eu	7.8×10^2
Sc	2.2×10^5	Gd	7.3×10^2
Ti	7.5×10^3	Tb	7.3×10^2
V	2.0×10^3	Dy	7.6×10^2
Cr	1.1×10^4	Ho	7.2×10^2
Mn	1.2×10^7	Er	7.3×10^2
Fe	1.5×10^2	Tm	7.9×10^2
Co	4.0×10^3	Yb	6.9×10^2
Ni	4.4×10^5	Lu	7.9×10^2
Cu	3.0×10^3	Hf	2.6×10^2
Zn	1.2×10^4	Ta	3.8×10^2
Ga	1.3×10^4	W	1.2×10^5
As	2.8×10^5	Au	7.5×10^4
Se	3.8×10^4	Hg	1.1×10^4
Br	1.3×10^3	Pb	3.8×10^3
Kr	7.0×10^3	Bi	4.5×10^4
Rb	4.5×10^6	Rn	1.3×10^4
Sr	4.2×10^6	Ra	5.0×10^4
Y	7.5×10^3	Th	1.2×10^3
Zr	1.4×10^3	U	3.0×10^5
Nb	3.0×10^3		

根是这个配位化合物的外界离子。在内界中 Cu^{2+} 是一个中心离子，又叫络离子形成体，内界中的氨分子叫络合剂又叫配位体。配位体可以是分子亦可以是阴离子。配位化合物内界所含的配位体可以完全相同的阴离子，亦可以是不相同的阴离子。一个中心离子所能结合的配位体的数目，叫做中心离子的配位数。在上例中 Ca^{2+} 的配位数是4。

研究配位化合物的化学叫配位化学，在海洋化学中有广泛的应用。

配位体 (ligand)

见配位化合物

配位数 (coordination number)

见配位化合物

配位体交换色谱法 (ligand exchange chromatography) 简称配位体色谱法。在色谱柱内填充含有有络合作用的金属离子 (如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等) 的离子交换树脂，这类金属离子能与被分离的组分形成配位络合物。当溶液或气体中能与这些金属络合的有机化合物通过色谱柱时，由于与金属之间络合 (或取代已被结合的配位体) 的强度不同而造成滞留时间的差别，从而得到分离。能分离的配位体包括胺类、多元醇类、有机酸类、氨基酸类、烯类和炔类衍生物等。

此法的优点是：(1) 金属和配位体形成络合物是一种很强的反应，可以选择性地自溶液或气体混合物中吸着浓度极低的配位体，使其与非配位体相分离；(2) 络合物的形成是选择性非常高的反应，一种金属离子与不同配位体之间的络合强度往往有很大差异，使配位体之间能得到有效分离，能自存在竞争性无机配位体的溶液 (例如海水) 中富集有机配位体；(3) 可供应用的金属离子种类相当多，应用范围很广。例如在海水分析中，采用亚氨二乙酸系的

阳离子交换树脂，以重金属离子 (如 Cu^{2+}) 饱和后，能自天然海水中分离低浓度的氨基酸。

配位键 (coordination bond)

一种特殊的共价键 (见共价键)。两个原子形成共价键所需要的共有电子对，是由其中一个原子单独提供的。常用一个箭头表示。该箭头由给电子原子指向受电子原子。如海水中的铀一部分以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 的形式存在，其中铀原子与碳酸根中的氧原子之间即为配位键，其中共有电子对是由 CO_3^{2-} 中的氧原子单独提供的。

莱曼碳酸第一表观解离常数

(Lyman's first apparent ionization constant of carbonic acid) J. 莱曼1956年用下式定义碳酸第一表观解离常数 K_{iL} ：

$$K_{iL} = \frac{a_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-} (\text{总})}{C_{\text{CO}_2} (\text{总})}$$

式中 a_{H^+} 为氢离子活度， $C_{\text{HCO}_3^-} (\text{总})$ 为 HCO_3^- 的总浓度，包括游离的和结合的 HCO_3^- ， $C_{\text{CO}_2} (\text{总})$ 为 CO_2 与 H_2CO_3 浓度的总和。

莱曼用NBS pH标度 (见NBS pH标度)。 K_{iL} 与 K_{iA} (见布赫碳酸第一表观解离常数) 的关系是

$$K_{iL} = K_{iA} \cdot \frac{P_s}{P_0} \cdot \frac{a_0}{\alpha}$$

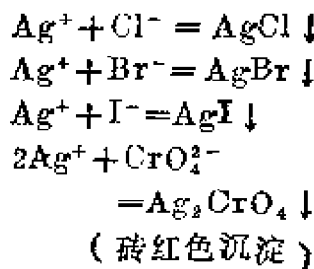
式中 P_s 和 P_0 分别为海水和纯水的饱和蒸汽压， α 和 α_0 分别为海水和纯水中 CO_2 的溶解度系数。 $\frac{P_s}{P_0}$ 代表海水样

品中水的活度， $\frac{\alpha_0}{\alpha}$ 代表溶解二氧化碳的活度系数。

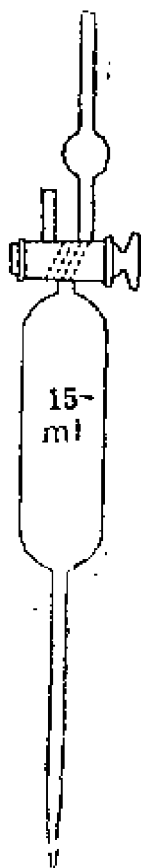
莫尔-克努森法 (Mohr-Knudsen method)

测定海水氯度值的一种方法。1902年M.克努森在F.莫尔法的基础上作了改进而提出此法,故得名。

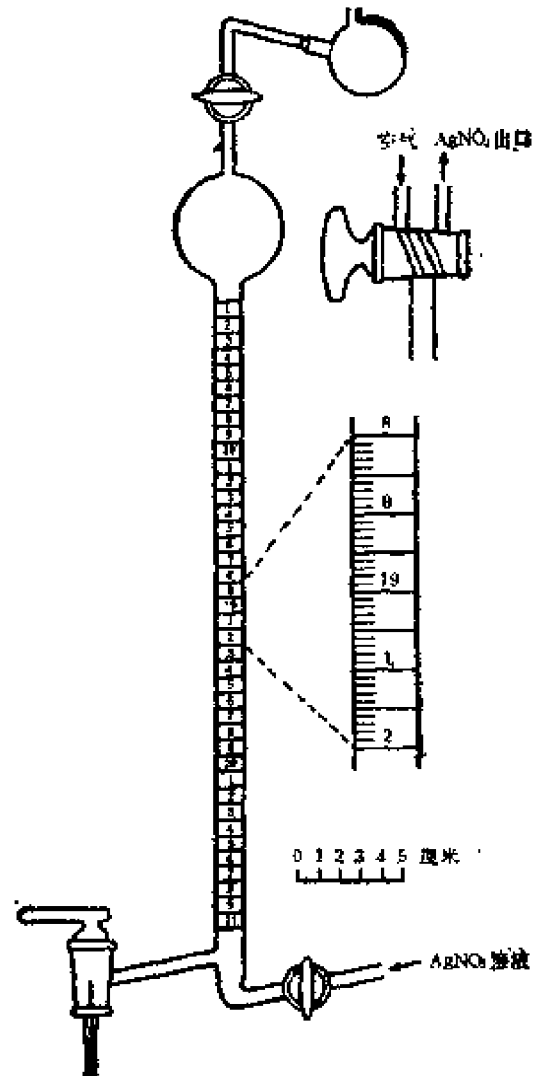
莫尔法是以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准液滴定含有氯离子(或溴离子、碘离子)试液,由于AgCl(或AgBr、AgI)的溶解度比Ag₂CrO₄小,溶液中首先析出AgCl(或AgBr、AgI)沉淀,试液中氯(或溴、碘)离子被定量沉淀后,过量一滴硝酸银溶液,即与CrO₄²⁻指示剂反应生成砖红色沉淀,指示滴定终点到达。用硝酸银溶液滴定海水样品时,滴定反应和指示剂反应如下



M.克努森作了下列改进: 1) 采用克努森自动移液管(见图); 2) 用克努森型氯度滴定管进行滴定, 滴定管刻度以氯度为单位分刻, 一个氯度体积等于 2 毫升; 3) 硝酸银溶液的浓度配制恰当, 使滴定 15 毫升海水试样的滴定终点时, 滴定管读数加一校正值为该试样氯度; 4) 采用标准海水为基准定标硝酸银溶液的浓度。这种方法已为国际所通用。

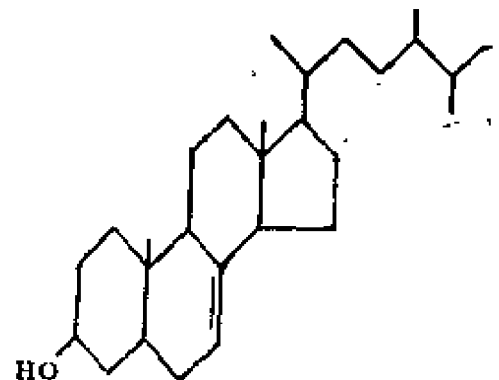


海水移液管



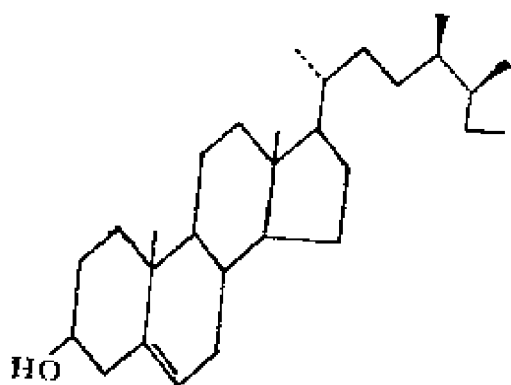
习用Kjeldahl滴定管

真菌甾醇 (fungisterol)



一种甾醇。分子式 $C_{28}H_{48}O$ 。熔点145—146℃(152℃)。无旋光性。化学结构为麦角甾-7-烯-3 β -醇,属于麦角甾醇的 Δ^7 异构体。最初从麦角和若干种真菌中分离得到。存在于海洋棘皮动物如海星(*Acanthaster planci*)和海参(*Holothuria atra*)。

真海绵甾醇 (aplysterol) 一种



甾醇。分子式 $C_{28}H_{48}O$ 。熔点135—136℃。 $[\alpha]_D^{25}$ 。化学结构为(24R, 25S)-24,26-二甲基胆甾-5-烯-3 β -醇。从真海绵*Aplysin* (= *Verongia*) *aerophoba* 中分离得到。对二十五种海绵的系统研究证明该甾醇为*Verongia*-ae科海绵的特征甾醇。

核子 (nucleon)

见“原子核”词条。

核反应 (nuclear reaction)

即原子核反应,一般是由加速的粒子(质子、中子、氘核、氦核等)或光子轰击某些物质的原子核而引起的(由光子引起的核反应称为光核反应)。核反应一般有天然和人工的两类。海洋中的部分天然放射性核素就是由宇宙射线引起的核反应形成的。如 ^{14}C 就是由宇宙射线中的慢中子与N核起核反应生成的, ^{10}Be 则是由宇宙射线与氧核的散裂反应形成的;而海洋中的某些人工放

射性核素则是由人工加速的粒子与某种原子核起反应生成的,如海洋中的诱生放射性核素(如 ^{60}Co 、 ^{55}Fe 等)就是由反应堆的中子与堆壳材料等反应生成的,而后排入海洋,水下核试验生成的诱生放射性核素则是由核试验产生的中子与海水中的各种核素反应而形成的。

海洋中的某些天然和人工放射性核素都是由天然和人工的核反应形成的。

核孔滤膜 (Nucleopore filter) 又称核径迹微孔滤膜,是美国通用电气公司的产品。

核孔滤膜系由放射性同位素裂变产生的碎片轰击厚10微米的聚碳酸酯薄膜时产生的径迹,经过浸蚀剂浸蚀而成的。

由于带电的裂变碎片通过处高分子发生电离和受到激励,使聚合链断裂。断裂端的活性很高。将照射过的膜浸入浸蚀剂后,这些径迹就容易被侵蚀而扩大,控制浸蚀的程度可控制孔径的大小。商品膜的孔径有0.2至1.0微米多种。因为浸蚀是从表面向膜中部逐渐进行的,所以孔的形状实际上是锥形的而不是直圆柱形的。聚碳酸酯可容许的最大照射剂量是每平方厘米 10^{11} 个碎片。

由于裂变碎片也有穿不透膜的情况,可能形成“无胡同”。如孔的密度过高,有些孔可能重叠而扩大。

这种膜的孔隙率较低,只有9—10%,它的吸湿性小、金属含量很低,很适用于海水中悬浮物的分离。

核海洋学 (nuclear oceanology) 亦称同位素海洋学。海洋中存在或悬浮着很多放射性核素(也包括一部分稳定核素)。这些放射性核素及稳定核素都具有特有的性质,利用这些核素的核性质,作为研究在海洋中所发生的各种现象的特有手段。利用放射性核素

和稳定核素的特性,研究海洋学中发生的有关问题,即核海洋学(或叫做同位素海洋学)。其主要内容为:(1)研究海洋混合过程、海流和扩散现象等问题。

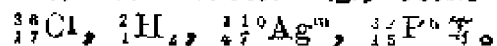
^{14}C 、氢、镭和氡等放射性示踪剂可用于海-气之间交换的测定;利用氡可测定河水与海水的混合过程;利用 ^{86}Rb 、 ^{131}I 和 ^{140}Ba 等放射性示踪剂可以研究海流的移动情况,测量表层水的水平扩散和垂直扩散过程。(2)利用氧的稳定同位素 ^{18}O 研究深海水的起源问题(3)利用放射性核素测定海洋地质年龄。(4)利用人工和天然放射性核素研究沉积物的迁移,沉积速度和锰结核的生长速度。(5)利用氧同位素法测定第四纪古温度。(6)利用放射性示踪剂测定海洋环境样品中的微量元素及微量元素在海水中的物理化学性质等(7)利用放射性核素研究海洋生物对某些元素的吸收机理及浓集系数等。

核素 (nuclide) 系指具有一定的原子序数和质量数为特征的某一种原子。例如,质量数32、原子序数15的磷及质量数60、原子序数27的钴,都是核素。核素有放射性和非放射性之别。具有放射性核特征的某一种原子称为放射性核素;而非放射性的则叫做稳定核素。

核素与同位素的含义是不同的。原子序数相同而质量数不同的一组核素称为该元素的同位素,也就是在周期表中占同一位置的一组核素。同位素这个术语常常用得不够严谨,在本来应该用“核素”的场合却用了“同位素”。例如,我们常听到“研究中用了‘同位素’ ^{60}Co 和 ^{32}P 这类语,这种说法是不严格的。目前也还是因为习惯用法的原因而使上述的两个名词用的时候混淆了。

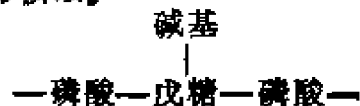
核素符号在国际上过去采用的方法是把质量数(A)放在化学符号的右上角,原子序数(Z)放在左下角,现在

国际上把质量数(A)改为写在化学符号的左上角,原子序数(Z)放的位置不变。这样改写后,在需要的时候,右上角可标记化学价、电荷或能态,而右下角可标记原子数或分子态,例如:



只要不是在核反应方程式里,核素符号的左下角标号就可省略而不致于引起误解,或者也可采用另一种写法,即先写出元素名称,紧跟着写出其质量数,如碳-14或碘-131。在某些目录或一览表里,亦常见Fe-59和Mn-54等这类写法。这类写法还常常用来描述标记化合物,就这一点而论,重要的在于指明标记化合物的种类及其位置;如醋酸2- ^{14}C 表示第二个碳原子是示踪原子,而丙酮C-14表示标记原子的位置没有特别的规定,如正癸烷- ^{14}C 和紫-T(G)之类写法则分别表示均相标记化合物和一般标记化合物。

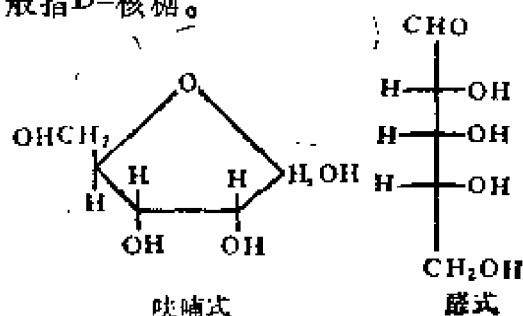
核酸 (nucleic acid) 生物高分子的一类。生物体的基本组成物质。从简单的病毒到高等动、植物体内均含有核酸。对生物的个体发育、生长、繁殖、遗传和变异等生命过程起着重要作用。根据生物学功能和化学结构,分为核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)两类。是由含氮碱(称为碱基)、戊糖和磷酸组成的线型高分子。DNA中的戊糖是D-2-脱氧核糖,RNA中的为D-核糖。DNA中的含氮碱为腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和胸腺嘧啶,RNA中的是腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和尿嘧啶。碱基通过 β -糖苷键与戊糖结合成一种糖苷,称为核苷。核苷的糖分子上连接一个磷酸分子,成为核苷酸(碱基-戊糖-磷酸)。许多核苷酸通过磷酸酯键结合起来即成为核酸:



核酸易被酶、酸、碱催化水解。可利用海水颗粒物中核酸的含量,作为颗粒物生物活性潜力(bioactive potential)的一种参数。海水中DNA的含量可作为生物量的一种指标,并提供浮游生物生长情况的资料。其含量一般可根据水解产物来测定。

核磁共振法 (nuclear magnetic resonance spectroscopy) 高分辨核磁共振是分析分子结构的一种重要方法。有些原子核(如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 等)具有磁性,在外界磁场的作用下能吸收一定波长的无线电波而发生共振吸收。各种磁性核在不同条件下发生共振。由于在分子中所处的化学环境不同,同一种磁性核的共振位置就有差异,因此在不同频率处就有不同强度的吸收,构成共振的吸收谱,这是进行结构分析的基础。此外,谱峰的精细裂分又说明邻近磁核的性质与数目,谱峰的面积与共振核的数目成比例。这是进行定量分析的基础。广泛用于有机分子和高聚物的各种定性及定量分析。如鉴定分子的结构、基团分析、异构体分析、测定高聚物的组成、成分及序列等。 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振法都曾用于海水和沉积物样品中复杂有机组分(例腐植物质)的结构研究。

核糖 (ribose) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。一般指D-核糖。



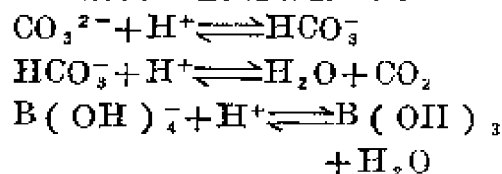
戊醛糖的一种。构成核酸的重要组成部分之一,广泛存在于生物体中。无色晶体。熔点 95°C 。易溶于水,难溶于乙醇。在海洋浮游生物中的含量高于岩藻糖、鼠

李糖、木糖、阿拉伯糖,低于半乳糖、葡萄糖、甘露糖。也存在于海水和沉积物中。

格兰作图法 (Gran's graphical method) 1952年由G.格兰提出的。用来确定电位滴定终点的一种方法。

对滴定突跃小的那些滴定曲线,如测定海水总碱度等,用该法确定滴定终点比其他方法准确。

目前已普遍使用该法来准确测定海水总碱度滴定终点。根据总碱度定义,海水加酸后发生主要反应如下:



其滴定曲线(见图)如图中曲线AP',图中横坐标的 V_1 和 V_2 为两个电位突跃点。海水总碱度(Alk)为:

$$\text{Alk} = V_2 \cdot N_{\text{HCl}} V_0^{-1} \quad (1)$$

式中 V_2 ——第二当量点加酸体积(毫升)

N_{HCl} ——盐酸当量浓度

V_0 ——海水样品体积(毫升)

总碱度电位滴定格蓝函数式为:

$$\begin{aligned}(V_0 + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{\frac{E - E_K}{RT/F \ln 10}} \\ = (V_{\text{HCl}} - V_2)\end{aligned} \quad (2)$$

令 $F_2 =$

$$(V_0 + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{\frac{E - E_K}{RT/F \ln 10}} \quad (3)$$

式中 E ——玻璃电极和参比电极电对所测得电位(毫伏)

E_K ——常数 F ——96500库仑

R ——8.314 T ——绝对温度

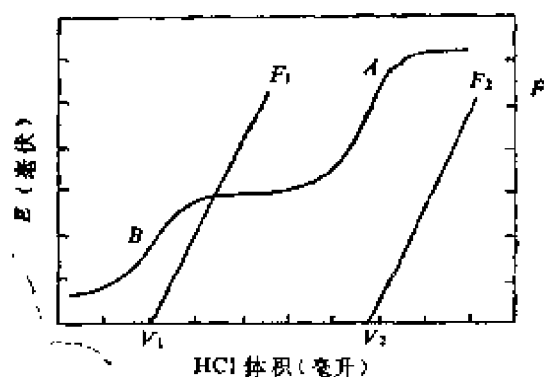
由式(2)、(3)得

$$F_2 = (V_{\text{HCl}} - V_2)$$

当 $F_2 \rightarrow 0$ $V_{\text{HCl}} = V_2$ 即为总碱度滴

定终点,

由滴定突跃以后的 V_{HCl} 和 E 值代入(3)式求出 F_2 ,再由 V_{HCl} 和 F_2 做图,外推到 $F_2 \rightarrow 0$ 即得 V_2 ,代入式(1)求出海水总碱度。



碱度电位滴定曲线及格兰图

格里彭伯格法 (Gripenberg method) 一种测定海水碱度的方法。将海水样品用已知量的标准酸酸化至pH为3.5,煮沸赶出其中的 CO_2 。然后以溴百里酚蓝为指示剂,用标准碱溶液滴定到pH为6。滴定过程中通以无 CO_2 的空气。在此pH条件下,硼酸的解离可以忽略不计。这样,由加入的酸量减去加入的碱量即可算出海水碱度:

碱度 (毫摩尔/升)

$$= \frac{1000v_{\text{HCl}} \cdot t_{\text{HCl}}}{v_s} - \frac{1000v_{\text{NaOH}} t_{\text{NaOH}}}{v_s}$$

式中 t 为HCl和NaOH的体积摩尔浓度, v_{HCl} 和 v_{NaOH} 为HCl和NaOH的用量(毫升), v_s 为样品的体积。

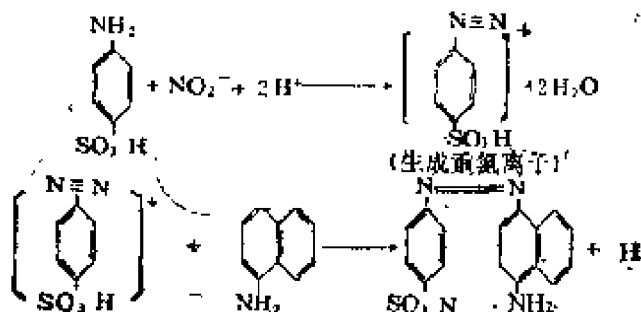
此法属间接滴定法,亦称回滴法。系1936年由S. 格里彭伯格提出,故得名。此方法1972年由F. 科罗列夫作了稍许改进。

本法精密度和准确度都相当好,但

费时多。

格里斯-依洛斯韦法 (Griess-Tlosvay method) 测定亚硝酸盐含量的一种方法。1879年格里斯提出用对氨基苯磺酸和 α -萘胺测定亚硝酸盐,1889年L. 依洛斯韦对此法加以修正,故通称格里斯-依洛斯韦法。1923年K. 布赫用此法测定海水中亚硝酸盐含量。

海水中亚硝酸盐在一定pH下与对氨基苯磺酸反应生成重氮离子(重氮化反应),再与 α -萘胺反应生成深红色偶氮染料(偶联反应),反应式如下:



其颜色强度和样品中亚硝酸盐含量成正比,在530纳米波长下进行比色测定,与标准溶液比较,即可确定海水中亚硝酸盐含量。

该法操作简便,重现性好,灵敏度较高,曾被世界各国广泛采用。但也有些缺点,如存在盐误差,发色速度慢,灵敏度不如B.R.法(见本德施奈德-鲁宾逊法)。

热力学平衡常数 (thermodynamic equilibrium constant)

见平衡常数

热力学第一定律 (first law of thermodynamics) 热力学的基本定律之一。实际上它是能量守恒和转换定律和热力学上的一种表述方式,即体系内能的变化(ΔU)等于体系吸收的热

量 (Q) 减去体系对外界所作的功 (W)。用公式表示就是:

$$\Delta U = Q - W$$

式中内能 U 指体系内分子运动的动能、分子与分子之间相互作用的位能以及分子中原子、电子运动的能量总和。它是只由体系所处的状态来决定的物理量, 而 Q 和 W 则与变化的途径有关。热力学第一定律是由经验总结出来的, 从它所导出的结论, 还没有发现与经验相矛盾, 这证明了它的正确性。

热力学第一定律是讨论海水热力学问题的基础。

热力学第二定律 (second law of thermodynamics) 热力学的基本定律之一。是关于在有限空间和时间内一切与热运动有关的物理、化学变化具有不可逆性这样一个事实的经验总结。它有许多表述方式: (1) 热量总是从高温物体传到低温物体, 不能作相反的传递而不发生其他的变化; (2) 功可以全部转化为热, 但任何热机都不能把所接受的热量全部转化为功而不发生其他的变化; (3) 在孤立体系中, 实际发生的过程总是使整个体系的熵值增加。这个定律也称熵增加原理。

热力学第二定律的数学表达式为:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

式中 δQ 为体系的状态由 A 变化到 B 的实际过程中的热效应, ΔS 为其熵变, T 为环境的温度。应用时, 可逆过程用等号 (此时环境的温度等于体系的温度), 对不可逆过程用不等号。因此上式可以用来判别过程的可逆性, 也就是能判别实际过程的方向和限度。

热力学第二定律是讨论海水热力学问题的基础。

热力学第三定律 (third law of

thermodynamics)

热力学的基本定律之一。它可以表述为: 在“0K时任何完整晶体的熵等于零”。这个定律是概括了一些低温现象的实验事实而提出来的。

热力学温标 (thermodynamic temperature scale) 亦称“开氏温标”、“绝对温标”。是建立在卡诺循环基础上的、理想的、科学的温标, 1927年第七届国际计量大会采用作为最基本的温标, 并经1960年第十一届国际计量大会规定用单一固定点 (水三相点 273.16K) 来定义。水三相点变成一个固定点, 它是热力学温标和国际实用温标的共同值。热力学温度被作为基本温度, 符号是 T , 其单位是开耳芬, 符号为 K 。开耳芬一度等于水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。摄氏温度 (符号 t) 定义为: $t = T - T_0$, 式中 $T_0 = 273.15K$ 。摄氏温度的单位是摄氏度, 符号是 $^{\circ}C$ 。因热力学温度相差1度, 摄氏温度也相差1度, 所以温差可用 K 表示, 也可用 $^{\circ}C$ 表示。例如 $0^{\circ}C$ 是在水三相点之下 $0.01^{\circ}C$ 或 $0.01K$ 。热力学温标的零点称为绝对零度 (0K)。

热力学缔合常数 (thermodynamic association constant) 将质量作用定律应用到自由离子生成离子对的平衡上, 所得到的平衡常数 K_a 为:

$$K_a = \frac{a_{\text{离子对}}}{a_{+} \cdot a_{-}}$$

式中 $a_{\text{离子对}}$, a_{+} , a_{-} 分别为离子对, 自由正离子与自由负离子的活度。 K_a 称为热力学缔合常数, 仅与温度和压力有关, 与离子强度无关。

若仅以浓度表示上述平衡常数, 则称为化学计量缔合常数 K^* :

$$K^* = \frac{C_{\text{离子对}}}{C_{+} \cdot C_{-}}$$

式中 $C_{\text{离子对}}$, C_{+} , C_{-} 分别为离子对,

离子对	A_i	B_i	I_i 范围
$MgCl^+$	0.6515	-0.0112	0.38—0.70
$CaCl^+$	1.073	-0.442	0.37—0.70
$NaSO_4^-$	2.285	0	0.46—0.54
KSO_4^-	2.481	0	0.46—0.51
$MgSO_4^0$	3.73	0	0.51—0.54

自由正离子,自由负离子的化学计量平衡浓度。因通常分析测定的是浓度,故化学计量缔合常数应用较方便。化学计量缔合常数除与温度、压力有关外,还与离子强度有关。

测定缔合常数通常用三种方法:电导法,溶解度法和电动势法。缔合常数是一种重要的物理化学常数,它对于研究离子间的相互作用,及各种物理化学过程都是重要的。

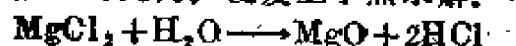
在海水中,一些高价离子都可能存在离子缔合作用。一些离子对的化学计量缔合常数,已经测定,派特科威茨等将其归纳为如下经验公式:

$$\ln K^* = A_K + B_K I_i$$

式中 A_K , B_K 为经验常数, I_i 为有效离子强度(见离子强度)。上表为各种离子对相应常数的 A_K 及 B_K 值。

热水解法 (thermo-hydrolysis) 用以生产氧化镁的一种方法。生产原料为水氯镁石卤水,其中含有400克/升的 $MgCl_2$ 及少量的 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 和 KCl 。让此种卤水在反应器中进行热水解。反应器用砖砌成筒状。卤水由反应器出口出来的热汽预热后,通过特制

的喷嘴喷入反应器的顶部,由设在反应器底部的燃气炉向反应器提供热汽。反应器内的温度,靠近燃气炉为800℃,出口为400℃。喷嘴喷出的卤水在整个空间成微细的卤水液滴。因此促进了从气相到液相的热传导。在此条件下,在比较短的时间内,便发生了热水解:



卤水中其他氯化物不水解。自反应器得到的粗氧化镁即为热水解的一次产品。自反应器顶出来的气体中含有氯化氢,水蒸汽和燃烧气体,被吸收塔吸收在水中,产品为20%的稀盐酸。粗氧化镁用水洗涤,除掉氯化钾、氯化钠和氯化钙等可溶盐类,然后转化为氢氧化镁。将浆液增稠,过滤、干燥后,在900℃下煅烧。

最后将煅烧的氢氧化镁进行烧结。烧结前,先将松密度0.56的粉状氢氧化镁压制成松密度为1.0的杏仁状小锭。然后加入立式烧结炉中,该炉中央温度为2000℃。最后产品为松密度3.3或更高的方镁石(MgO)。

热水解法生产的氧化镁纯度高,含氧化镁99.3%,优于由海水生产的氧化镁

(98.5%) 和煅烧天然菱镁矿 (MgCO_3) 而生产的氧化镁 (96%)。主要杂质为二氧化硅、氧化钙和微量硼。

热化学 (thermochemistry) 研究物理和化学过程中热效应规律的学科。以热力学第一定律为基础, 直接测量变化过程的热效应, 是热化学的重要实验方法。热化学数据 (例如燃烧热、生成热等) 在热力学计算中和工程设计方面有着广泛的应用。化学过程中热能的利用问题, 在生产上有重大的实际意义。

热导率 (thermal conductivity)

亦称热导系数。表征物质热传导性能的物理量。设在物体内部垂直于导热方向取两个相距1米、面积为1平方米的平行平面, 这两个平面的温差为 1°K , 则在1秒内从一个平面传到另一个平面的热量就规定为该物质的热导率, 其单位为瓦特/米·开。

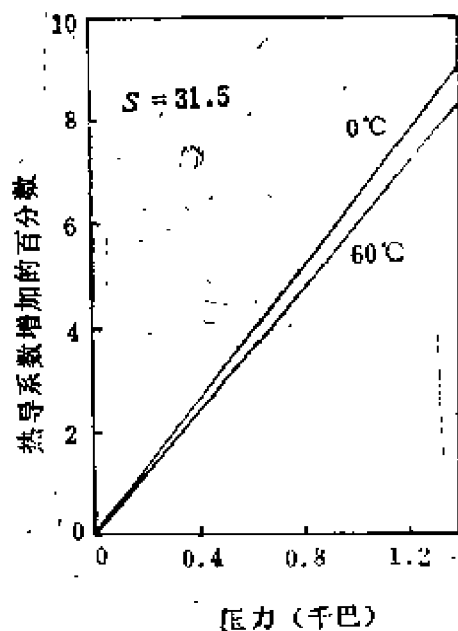
1974年道格拉斯和考德威尔测定了海水的热导系数。发现天然海水的热导率在1大气压下几乎不受盐度的影响, 与压力的关系如图所示, 压力增加1千巴, 热导系数改变6—7%, 温度每升高 1°C , 热导率增加0.3%。

对大洋来说, 热导率与温度、压力和盐度的关系可用下述的简单公式来描写:

$$K(P, T, S) = 0.001365 (1 + A_1 T - A_2 T^2 + A_3 P - A_4 S)$$

式中 $A_1 = 0.003$, $A_2 = 1.025 \times 10^{-5}$, $A_3 = 0.0653$, $A_4 = 0.00029$ 。温度单位是 $^\circ\text{C}$, 压力单位为千巴, 此公式准确到0.5%。

此外, 热导系数与湍流的存在有关, 湍流能增加热传导的速率, 比温度和压力的影响大得多。

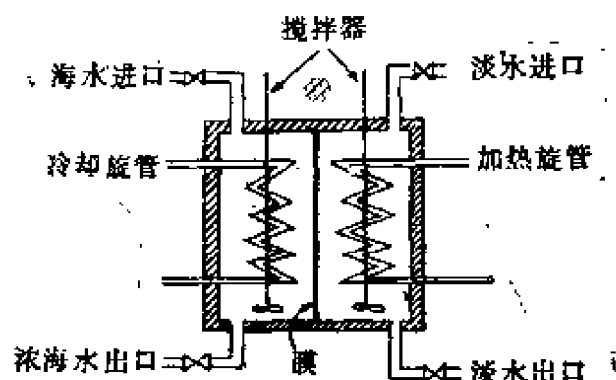


热函 (heat content)

见焓

热效应 (heat effect) 指物系在物理的或化学的等温过程中, 只做膨胀功时所吸收或放出的热量。有等容热效应和等压热效应两种。后者等于过程中焓的增量 (ΔH)。符号以吸热为正, 放热为负 (亦有相反者)。热效应随反应的性质不同而有燃烧热、生成热、中和热、溶解热、稀释热等名称。不论在理论方面或生产方面, 都广泛应用这些数据。

热渗透法 (thermosmosis process) 一种海水淡化方法。基本原理如图所示, 半透膜两侧为淡水室和盐水池, 温度差约为 $5-30^\circ\text{C}$ 。在温度差推动力的作用下, 促使盐水中的水经半透膜向淡水室扩散。这种因水分子热扩散而使盐水淡化的方法称为热渗透法。该法要求有适当性能的半透膜, 并应有较好的耐热性。目前尚处于试验研究阶段。



热偶腐蚀 (thermogalvanic corrosion) 腐蚀性介质中的金属材料, 由于本身存在温差电势而引起的电化学腐蚀 (见电化学腐蚀)。例如铁在稀盐水中, 100°C 的温度差能产生大约30毫伏的电势。一般温度较高处的电位较负, 成为温差电池的阳极而往往遭受腐蚀; 温度较低处的电位较正, 成为温差电池的阴极而可能得到保护。象锅炉、热交换器和其他温度梯度较大的金属设备, 容易发生热偶腐蚀。

热量 (heat quantity) 由于温度差别而转移的能量。在温度不同的物体间, 热量总是由高温物体向低温物体传递。即使在等温过程中, 物体间温度也不断出现微小差别, 通过热量传递而不断达到新的平衡。热量传递是能量转移的一种方式, 其他如宏观的机械作用、电磁作用或化学作用所引起的能量转移在热学中称为作功。

哥本哈根标准海水 (Copenhagen Standard Seawater)

见标准海水服务处

砷 (arsenic) 一种微量元素, 已发现有四种存在形式: 砷酸根、亚砷酸根、二甲基次胂酸和甲基胂酸。从热力学来看, 其中以砷酸根最为稳定。

太平洋海水中砷含量的范围是19—24纳摩尔/升, 大西洋是13—20纳摩尔/升, 南极表层水含砷最高, 为40—67纳摩尔/升。

南加利福尼亚湾20米以浅水中二甲基次胂酸的浓度范围是1.4—3.5纳摩尔/升, 而甲基胂酸是 <0.03 —0.4纳摩尔/升。它们通常仅局限在真光层, 而且其含量与叶绿素含量呈正相关。因而推测砷的甲基化是由浮游植物完成的。实验证明, 单细胞藻类确能将砷酸根转化成甲基胂酸和二甲基次胂酸。同样, 海水中热力学不稳定的亚砷酸根的出现也与生物过程有关。

近岸水中的微生物有使甲基砷化物去甲基化的作用。生物的甲基化和去甲基化作用构成了海水中砷循环的重要一环。

一些海洋生物积累了相当多的砷, 海藻中有13—400纳摩尔/克, 海鱼中有2.7—134纳摩尔/克(干)。

在深海铁锰结核中, 砷和磷之间有相关关系, $\text{As/P} = 0.052$ 。其中砷和磷的载体被认为是钡镁锰矿和 δMnO_2 。在 48°N 中央大西洋海脊的沉积物中砷被认为是由氢氧化铁从海水中共沉淀而来的。氢氧化铝也有从海水中共沉淀砷的能力。

砷在海水中的逗留时间是 2.8×10^5 年。

砷钼蓝法 (arsenomolybdenum blue method) 测定海水中砷酸盐的一种方法。海水中砷酸盐在酸性溶液中与钼酸铵反应生成黄色砷钼酸络合物, 再被含锑离子的抗坏血酸还原剂还原为蓝色砷锑钼蓝络合物, 进行光度测定, 其颜色强度和砷酸盐含量成比例, 摩尔分子吸收系数为20 000。

在测定砷酸盐的实验条件下, 磷酸盐也发生反应, 同时形成了砷钼蓝和磷

钼蓝。

若在不分离磷酸盐情况下测定砷酸盐, 可将砷酸盐还原为亚砷酸盐, 因为后者不能形成钼蓝络合物。测定时, 平行取两份水样, 一份加入还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 将砷酸盐还原为亚砷酸盐, 按钼蓝反应进行测定, 其结果为磷酸盐含量, 另一份水样不加还原剂直接按钼蓝反应测定其结果为磷酸盐和砷酸盐含量之和, 二者之差即为海水中砷酸盐的含量。

海水中除砷酸盐外尚有亚砷酸盐, 若想测定总无机砷, 应于样品中加入氧化剂将三价砷氧化为五价砷, 之后再按上述分法测定。对上述结果进行差减即可得到总无机砷或亚砷酸盐含量。

破坏结构剂 (structure breakers)

见弗兰克-温离子水合模型

原子 (atom) 这个概念是在公元前五至四世纪由古希腊哲学家提出的。认为, 万物皆由大量不可分割的微小物质粒子组成, 这种粒子称为原子。现在已经清楚, 原子只是无穷尽物质结构的一个阶层。它是保持物质化学性质的最小单位。原子是由原子核和核外的电子组成, 原子核由中子和质子组成(质子和中子又是由更基本的粒子组成)。在正常状态下, 原子核外面有数目与质子数相等的电子在不断运动。一个电子带的电荷称为一个单位负电荷, 一个质子带一个单位正电荷, 故对整个原子来说是电中性的。原子的半径约为 10^{-8} 厘米, 原子核的半径约为 10^{-13} 厘米, 由于电子质量只有中子或质子的一千八百四十分之一, 因此, 原子核虽然占原子空间的极小部分, 但原子的质量几乎全部集中在原子核上。由于各种原子的

质子、中子、电子数目不同, 因此, 它们也就有各种不同的物理、化学性质。前已经知道的原子(包括天然的和人工制造的)共有108种。

原子价 (valency) 亦称“化合价”。用来表示一个原子(或原子团)能和其他原子相结合的数目。以氢原子价作一, 其他原子的原子价即为该原子能直接或间接与氢原子结合或替代氢原子的数目。例如在水分子中, 氧原子能与两个氢原子结合, 氧的原子价就等于二。氯化氢分子中的一个氢原子可被一个钠原子替代, 钠的原子价就等于一。原子价有正负的区分, 一般金属元素产生正价, 非金属元素则产生负价, 例如钠为+1价, 氯为-1价。大多数元素可具有一种以上的原子价, 例如铁可有+2和+3价, 锡可有+2和+4价等。原子价又可因化学键的性质而分类, 在“离子键”中的称电价, 在“共价键”中的称共价。

原子序数 (atomic number) 元素周期表中标志元素次序的数目字称为该元素的原子序数。它在物理学和化学上具有很重要的意义。一个元素的原子序数正好反映了该元素在正常情况下的电子数目, 同时也等于原子核中质子的数目。例如, 碳原子的核电荷是+6, 核外有六个电子, 所以碳的原子序数为6, 是周期表中第六号元素。

原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrophotometry) 亦称原子吸收光谱法, 是一种仪器分析方法。其所依据的原理是: 物质所产生的原子蒸气对特定谱线的吸收作用来进行定量分析的一种方法。

原子吸收分光光度法用于分析海水中的痕量元素时, 一般要预先浓缩。如用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵络合, 用甲基异丁酮萃取, 可测定海水中Co、Cu、

Fe、Pb、Ni、Zn等元素；用Chelex-100螯合树脂可富集海水中Ag、Bi、Cd、Cu、In、Pb、Mo、Ni、Th、W、V、Mn及Zn等元素，洗提后可用原子吸收光度法测定。

近来已有人直接利用石墨炉-原子吸收分光光度法测定海水中的Mn和Fe。海水中加入EDTA可大大降低Cd的原子化温度，避免了NaCl的基体干扰，使之可以不必预浓缩而直接测定沿岸水中的Cd。海水中的铀经蒸馏水稀释一倍后也可直接测定。

原子荧光光度法 (atomic fluorescence spectrometry) 测量待测元素的原子蒸气在辐射能的激发下所产生的荧光发射强度来测定元素含量的一种仪器分析方法。它是在原子吸收分析方法和荧光分析的基础上发展起来的。

当将试样溶液引入火焰原子化器或非火焰原子化器时，试样中金属元素被蒸发和离解为处于基态的原子蒸气。如此时由光源所产生的具有特征波长的光线通过该原子蒸气，则金属原子将选择性地吸收其同种元素的特征波长，从基态激发至激发态。当这些金属原子由激发态跃迁至基态时，如发射出与激发光波长相同的荧光，这种荧光称为共振荧光。它是原子荧光分析方法中最常用的一种荧光。有些元素的原子被激发后，除了发射共振荧光外，还可能发射若干条波长比共振荧光稍长而强度较弱的荧光。

各种元素的原子所发射的荧光波长各不相同，这对不同元素的原子来说是特征的。在一定条件下，原子所产生的荧光强度与该元素在原子化器中的基态原子数成正比例，故可用来测定试样中金属元素的含量。其灵敏度比一般原子吸收分光光度法高。另外还具有选择性、干扰小、操作简单等特点。此法用

于海水中微量污染物的检测是有发展前途的。表中列出原子荧光法用于海水中微量元素分析实例。

原子荧光法在海水微量元素分析方面应用

待测元素	检出限	原子雾化器
Cd	5×10^{-13} 克	加热坩埚
Ag	8×10^{-13} 克	加热坩埚
Tl	2×10^{-11} 克	加热坩埚
Co	1×10^{-7} (%)	乙炔-空气
Cr	1×10^{-7} (%)	乙炔-空气
Cu	4×10^{-8} (%)	乙炔-空气
Fe	3×10^{-7} (%)	乙炔-空气
Mn	1×10^{-7} (%)	乙炔-空气
Zn	2×10^{-8} (%)	乙炔-空气

* 单位被测溶液的质量百分比

原子核 (nucleus) 原子的核心部分称为原子核，简称“核”。原子核的半径约为 10^{-13} 厘米，与原子的半径(10^{-8} 厘米)相差几十万倍左右，因此，原子核只占原子体积中的极小部分。原子核由带正电荷的质子和不带电的中子构成。中子和质子统称为核子。中子和质子比电子约重1840倍，所以原子的质量几乎全部集中在原子核上。原子核有稳定的，也有不稳定的，目前已经知道的共有二千种左右，其中约有三百种是稳定的。不稳定的原子核包括放射性核和自发裂变核两种，放射性核有天然存在的；也有人工制造的。放射性原子核衰变时，放射出 α 、 β 、 γ 三种射

线；人工制造的放射性原子核衰变时，还可能释放出中子，重原子核裂变成较轻的原子核时，亦可能伴随着中子的释放。

原子能 (atomic energy) 即原子核能。也就是原子核结构发生变化时放出的能量。在实用上指重核裂变和轻核聚变时所放出的巨大能量。物质所具有的原子能要比化学能大几百万倍以至一千万倍以上。在利用裂变所放出的能量方面已取得很大进展，现已建成各种类型的反应堆和原子能发电站。而人工控制聚变反应以利用其能量的研究正在进行中。急剧的裂变和聚变反应会引起爆炸，原子弹和氢弹就是根据这一原理制造的。此外，对放射性核素放出的 α 、 β 、 γ 射线的应用也是原子能利用的一个重要方面。

原子量 (atomic mass) 原子的相对质量。1961年规定国际原子量以稳定同位素碳-12 (^{12}C) 等于12.0000作为标准。即以稳定同位素碳-12原子质量的1/12作为原子质量单位。其他元素的原子质量与这个质量单位相比，就得到该原子的相对质量(原子量)。例如，氧的原子量为15.9994。目前也有采用以 ^{16}O 原子质量的1/16作为质量单位的。此外，在化学上也曾用过天然氧同位素混合的质量单位。这三种质量单位使原子量略有不同。

原子量银 ("Atomgewichtsilber", Pure reference silver) 指1938年进行原子量测定时所使用的纯银。这种纯银曾用来测定1938年制备的基准标准海水，从而根据这批标准海水氯度值与纯银重量之间的比值，重新定义了海水氯度(见氯度)。这种纯银是由霍尼施未特(Honigschmid)教授制备的，并送了100克纯银到当时制备标准海水的研究机构，作为制备标准海水

的永久参考标准。

原电池 (galvanic cell)

见电解电池

原电池腐蚀 (galvanic corrosion) 亦称电偶腐蚀或双金属腐蚀。是由相互接触的两种不同金属材料与周围导电溶液组成原电池而引起的电化学腐蚀(见腐蚀类型)。其中作为阳极的金属发生溶解，造成蚀损；作为阴极的金属，则往往得到保护。海洋开发中的机械设备和各种构筑物经常是用不同金属材料制造的，周围海水又是导电性良好的电解质溶液，所以，原电池腐蚀颇为常见。原电池腐蚀与不同金属材料在海水中的自然电势之差，以及它们的相对面积之比和距离有关。电势相差越大，阴极面积越大，阳极极化越小，回路电阻越小，则阳极腐蚀情况越严重；反之亦然。在海洋大气带，原电池腐蚀一般只局限在不同金属连接处附近，属于局部原电池腐蚀。在海水全浸条件下，原电池作用可以远至百米，例如青铜螺旋桨和船体裸露钢板之间，可以构成大型原电池而造成船体腐蚀。控制或减轻原电池腐蚀的措施有：1.在设计和施工中尽量避免或消除形成原电池的可能因素，例如选用相同材料或自然电势相近的材料制做整体结构；2.避免不同金属材料，特别是自然电势相差较大的材料直接接触，必要时应使两者之间保持良好的绝缘；3.尽量减小阴极区的相对面积，包括在阴极区面上涂漆覆盖；4.设计阳极区部件时可考虑便于更换或加大余量；5.适当选用缓蚀剂(见缓蚀剂)；6.施加阴极保护(见阴极保护)等。

紧要人群 (critical group)

受到辐射剂量最多的那一类型的居民。在对放射性废液的沿岸排放处理过程进行实际监测时，最须留意的事项是尽早

弄清该地区哪一类型的居民受到的辐射剂量最多。这是和监测目的是保证居民安全这一点直接有关的。

例如,在某一沿岸海区,锌-65 (^{65}Zn)蓄积于贝类,大量食用这种贝类的居民,被辐射的量达到最大。这些人群,就属于紧要人群。

紧要食物 (critical food) 若“紧要核素”对“紧要人群”产生辐射所经过的途径是食物,则称这种食物为“紧要食物”。

例如,在某一沿岸海区,锌-65 (^{65}Zn)蓄积于贝类,居民大量食用这种贝类,被辐射的量达到最大。这时,贝类就是“紧要食物”。

为确保安全所进行的海洋环境监测,必须很好地掌握这种海洋放射性污染的紧要途径。

紧要核素 (critical nuclide) 造成“紧要人群”受到最大辐射的那种核素。在对放射性废液的沿岸排放处理过程进行实际监测时,除应尽早弄清该地区哪一类型的居民受到的辐射剂量最多,即“紧要人群”之外,还要尽早弄清造成该地区居民受到辐射剂量最大的是哪一种核素,即“紧要核素”。这是通过监测,搞清情况,采取措施,最终达到确保居民安全的基本内容。

例如,在某一沿岸海区,锌-65 (^{65}Zn)蓄积于贝类,居民大量食用这种贝类,被辐射的量最大。这时,锌-65就是紧要核素。

紧要器官 (critical organ)

放射性同位素在体内照射的情况下,最易遭受损害的器官称为紧要器官。

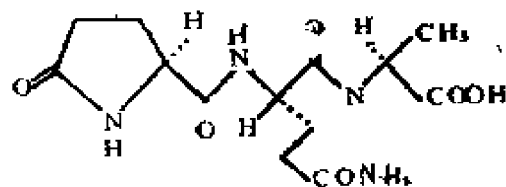
一般群众和平时期所受的辐射伤害,主要是由于体内辐射损伤。体内照射的原因有:(1)与空气一道吸入的放射性物质;(2)经口摄取受放射性

物质污染的食物及饮用水;(3)放射性污染物经由伤口或皮肤侵入体内。

在体内照射的情况下,放射性同位素在体内的作用很重要。研究表明:不同的放射性同位素可能对人体不同器官的作用不同。如氢-3 (^3H)的紧要器官为“全身”,锶-89 (^{89}Sr)的紧要器官是“骨骼”,碘-131 (^{131}I)的紧要器官是“甲状腺”,钾-42 (^{42}K)的紧要器官是“肌肉”,铁-59 (^{59}Fe)的紧要器官是“血液”,碳-14 (^{14}C)的紧要器官是“脂肪”,镉-51 (^{51}Cd)的紧要器官是“肾”,硒-48 (^{48}Se)的紧要器官是“肝、脾”,铀-233 (^{233}U) (不溶)的紧要器官是“肺”,硫-35 (^{35}S)的紧要器官是“皮肤”。

国际辐射防护委员会的建议中指出,在50年中该器官所接受的剂量率(生物伦/年),与外照射时相同,最大允许身体负荷量如下表所示。

爱森肽 (eisenin) 一种三肽。



酸性。熔点225—226℃(分解)。 $[\alpha]_D^{25} -54.5^\circ$ 。化学结构为L-5-吡咯烷酮基-2-羧基-L-谷氨酰胺基-L-丙氨酸。从日本褐藻爱森藻(*Eisenia bicyclis*)水提取液中分离得到,产率0.8%(干重)。

铊 (thallium) 一种痕量元素。以前,人们以为,铊在海水中的主要存在形式是 Tl^+ 。G.E.贝脱莱和T.M.弗劳伦斯认为应是 $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$; 1981

对于个体的剂量限制和最大容许剂量(1年中的辐射剂量)

器官或组织	关于成人在作业中的最大容许剂量	关于对公众的剂量限度
生殖器、红色骨髓*	5 生物伦	0.5 生物伦
皮肤、骨、甲状腺**	30 生物伦	3.0 生物伦
手及手腕, 足及踝	75 生物伦	7.5 生物伦
其他单一器官	15 生物伦	1.5 生物伦

• 全身均匀地照射

• • 对于16岁以下儿童的甲状腺1年为1.5生物伦。

年D.R.特纳认为, 由于 Tl^{3+} 水解, $Tl(OH)_3$ 是它的主要存在形式。

A.D.马修斯和J.P.赖利测得爱尔兰海水铊浓度为93皮摩尔/升, 离新南威尔士沿海15公里处采集的水样, 其浓度是65皮摩尔/升。他们认为, 沿岸水中铊的浓度比大洋水高。

1980年有人用同位素稀释法测得北太平洋的铊平均 65 ± 5 皮摩尔/千克。

铈 (cerium)

见镧系元素。

铈-144 (^{144}Ce) (Cerium-144)

铈的一种放射性同位素, β 和 γ 放射体, 半衰期284天。 ^{144}Ce 是一种重要的裂变产物。海洋中的 ^{144}Ce 主要来自核试验降落物, 也来自原子核反应堆的放射性废物的排入。 ^{144}Ce 在海水的浓度很低, 约为 10^{-14} 居里/升量级。其浓度低的原因是: (1)在海水中主要以粒子态存在, 极易沉积在海底, 从海水中除去, (2)半衰期不长, 衰变较快, (3)1963年后大气核试验明显减小。经调查, 1963年后海水中 ^{144}Ce 浓度逐步下降, 对该核素在海水中的物化性质也已有所研究。

海洋生物对 ^{144}Ce 的吸收和浓集能力很高。所以, 该核素也是作为沿海原子能工业和核动力船只放射性废液排放的监测目标。

据已有的资料表明, 在五十年代太平洋核试验一年后, 试验海域的浮游生物中的放射性有80—90%是 ^{144}Ce - ^{144}Pr 构成。1965年墨西哥湾中的马尾藻*Sargassum natans*它所含的人工放射性93%是 ^{144}Ce 。

浮游藻在含 ^{144}Ce 海水中培养24小时, 浓集系数可达2000—4500。而且对粒子态 ^{144}Ce 的吸收速度要大于离子态。

虽然海洋动物能通过取食或直接从水中摄取 ^{144}Ce (^{144}Ce), 但迅速从体内排出, 很少被同化。如磷虾*Meganyctiphanes norvegica*喂以 ^{144}Ce 标记的盐水丰年虫, 经过8小时, 通过粪便排出的 ^{144}Ce 达90%。在温茨凯原子能工厂排废液道口附近, 鱼肉中的 ^{144}Ce 含量要比 ^{106}Ru 低20余倍。

铋 (bismuth)

一种痕量元素, 其主要存在形式是 $Bi(OH)_3$ 或 BiO^+ 。

1982年D.S.李报道了墨西哥湾附近北太平洋东部钴的垂直分布;表层约0.2皮摩尔/千克,100米层减到0.1皮摩尔/千克,1000米层增到0.15皮摩尔/千克,在3000~3500米,降到0.015皮摩尔/千克。这种垂直分布和锰相似,说明深水中Bi被清除了。

钴在海水中的逗留时间约为38000年。

钴 (cobalt) 一种痕量元素。

S.阿兰特估计溶解态钴中 Co^{2+} 占54%, CoCl^+ 占31%;J.J.摩根和T.H.西伯莱认为氯的络合物占优势;R.F.C.曼士拉认为以 CoCO_3^0 为主。

已经证明许多细菌和自养性浮游植物需要维生素 B_{12} ,它是含钴的大环络合物;此外,在锰结核的堆积中钴也起着重要的作用。因此,钴在海洋学上是较受重视的元素之一。

以前有关钴在海水浓度的数据大多偏高。1980年L.G.但内尔森报道,印度洋各层深度未经过滤的水样中,许多样品中钴浓度都低于检出限(两套测量的检出限分别是<50和170皮摩尔/升)。其浓度范围是<50—270皮摩尔/升。只有在500米以上的水样中才能测出钴。

西部大西洋一些剖面的值与深度之间没有什么规律,其浓度范围从100—680皮摩尔/升。但在南极附近的一个站,各层次钴的浓度比较低而且均匀,在85—150皮摩尔/升之间。看来尚需用更灵敏的方法,并在采样、分析阶段严格预防样品被沾污。

钴在海水中的逗留时间是4000年。

钴-60 (^{60}Co) (cobalt-60)

钴的一种放射性同位素,为 β 和 γ 放射体,半衰期5.3年。海洋中的 ^{60}Co 来自核试验的降落物及核反应堆的诱发放射性核素。如印度塔纳普尔原子能动力

站,向沿海排放的放射性废液就含有较多的 ^{60}Co 和 ^{59}Co 。美国“萨瓦娜号”核动力船,在初级冷却剂中含 ^{60}Co 约为 1.2×10^{-14} 居里/毫升。由于 ^{60}Co 是放射性废液中的一种重要核素,半衰期较长,海洋生物又能大量地吸收和浓集,所以成为向海洋排放放射性废液时限制较严的一种核素。

^{60}Co 在海水中的浓度是很低的(约在 10^{-15} 居里/升),它在海水中溶存形态,据一些学者测定,主要为 ^{60}Co 和 $^{60}\text{CoCl}^-$,其他还有少量的 CoSO_4 、 CoOH^+ 及 ^{60}Co 与氨基酸的配合物。

海洋沉积物对 ^{60}Co 有较强的吸附能力,例如,美国亨博尔特湾,核动力堆放射性废液排污道附近的沉积物中,1971年9月测定的 ^{60}Co 量为 $21300 \pm 100 \times 10^{-12}$ 居里/公斤。日本敦贺原子能发电厂也是将低水平放射性废液直接排入海湾。自1970年以来,在湾内的沉积物和海洋生物中都能测出 ^{60}Co 。沉积物对 ^{60}Co 的吸附还与海水pH有关。pH为7时较小,而pH为9时最大。沉积物对 ^{60}Co 的吸附,还与沉积物中含有的氨基酸有关,有的吸附能力较小,例如,EDTA、天门冬氨酸等;有的吸附能力较强些,如赖氨酸等,这和 ^{60}Co 这些氨基酸之间生成一定的配合物有关。

海洋生物能选择性吸收 ^{60}Co 。根据对太平洋核试验海域的调查,在核爆炸七天后,浮游生物样品中 ^{60}Co 、 ^{65}Co 和 ^{57}Co 占样品总放射性的43%,而海水中的 ^{60}Co 、 ^{65}Co 和 ^{57}Co 放射性仅占总放射性的0.05%。

墨角藻(*Fucus vesiculosus*)对 ^{60}Co 有较高的浓集系数,但它对 ^{60}Co 的浓集,因不同年龄、光照及温度条件而有较大的差异。

在海洋生物中对 ^{60}Co 和 ^{59}Co 浓集能力最强的是海兔(*Aplyria benedicti*)。

海兔是一种软体动物。据1970年—1972年调查,生长于印度塔纳普尔原子能动力站排污口附近潮间带的海兔,对 ^{58}Co 的浓集系数为 2.1×10^4 ,而对 ^{60}Co 则高达 4.6×10^4 。在贻贝(*Mytilus*), ^{60}Co 主要累积在贝壳、消化道和消化腺。

根据对长鳍金枪鱼(*Thunus alalunga*)肝脏中 ^{60}Co 的分析,近几年来, ^{60}Co 放射性活度逐渐降低。1964年为 145×10^{-12} 居里/公斤(湿重),1971年降为 33×10^{-12} 居里/公斤(湿重)。

一些海洋动物对 ^{60}Co 的浓集要比稳定Co低好几倍。这可能与它们在海水中溶存形态不同有关。

钼 (molybdenum) 一种痕量元素。它在海水中的主要存在形式是 MoO_4^{2-} 。在缺氧水中是 MoO_2^+ 。

各大洋中钼的浓度变化都很小。菅原和岡部测定了西北太平洋、南太平洋、印度洋和南冰洋钼的表层分布和垂直分布。其变化范围是89—127纳摩尔/升。所用水样都未经过滤。经比较,过滤的和未过滤的水样中,钼浓度仅差1—2纳摩尔/升。

在东北大西洋表层和1千米层以内的海水中,钼的浓度变化范围也很窄,为90—135纳摩尔/升。

河口区钼的分布是,随着河水与海水的混合比减小,钼的含量从河水的7纳摩尔/升增加到海水的125纳摩尔/升。和氯度的变化大致呈直线关系。

钼在海水中的逗留时间大约是 7.5×10^5 年。

钽 (tantalum) 一种痕量元素。它在海水中的主要存在形式是 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 。海水中钽的确切浓度尚不

知道,只知其低于14皮摩尔/千克。

钾 (potassium) 海水中的钾主要以 K^+ 形式存在,平均每千克海水含有0.3994克。陆地上岩石的风化产物是海水中钠和钾的主要来源。岩石中钠的平均含量略大于钾(约大6%),岩石风化产物进入河水后,河水中钾为钠含量的25%,而海洋中钾反为钠含量的3.5%。造成这样差异的原因,主要是钾离子比钠离子更易吸附在胶体和悬浮颗粒上,因而由河流输入到海洋中的钾,有一部分会随着胶体和颗粒物的沉降而转移至海底沉积物中。海洋植物也有富集钾的能力,这也是钾从水体转移至海底的一个过程。

钾的平均氯度比值(见氯度比值)为0.0206,这是六十年代使用较好的四米硼化钠法测定的结果。钾在海洋中的停留时间较长(5.0×10^9 年),在海洋中比较稳定,保守性较好。中国标准海水(取自南黄海)的氯度比值为0.02038—0.02068,与大洋水比值基本一致。

从海水直接提钾的研究,在我国已取得较好的成绩。

钾-40 (^{40}K) (kalium-40) 钾的放射性同位素,为 β 和 γ 放射体(前者为主),半衰期为 1.26×10^9 年,它是作为天然放射性核素存在于海洋中。虽然海水中的 ^{40}K 仅占K的0.0119%,但因海水含钾量较高,平均为380毫克/升,所以海水中 ^{40}K 浓度为45微克/升,产生的放射性为 320×10^{-12} 居里/升,海水中90%的放射性是由 ^{40}K 产生的。

在外海海水中, ^{40}K 的浓度变化不大。但在河口、近岸的浓度变化较大。通常海水中 ^{40}K 浓度要高于河水。

海水中的K以离子态存在, ^{40}K 也

与之相同。由于 ^{40}K 易被各种胶体物质和悬浮物所吸附,沉于海底。因此,海底沉积物中的 ^{40}K 量通常要高于海水。

海洋生物体的天然放射性,主要也是 ^{40}K 。据W.A.奇普曼(1972)报道,海藻体内 ^{40}K 约为 1.15×10^{-12} 居里/克,无脊椎动物为 $0.1-4.0 \times 10^{-21}$ 居里/克,鱼为 4.0×10^{-12} 居里/克。在海藻中 ^{40}K 的含量以褐藻最高;红藻次之,绿藻最低。而藻类中 ^{40}K 含量又高于海洋动物。

海洋生物中 ^{40}K 的含量随季节而变化,夏天较低,冬季较高。

^{40}K 进行 β 衰变时,子体为稀有气体氩-40(^{40}Ar)。利用这个衰变关系应用于地质学研究上,即通常所谓的 $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ 法,它可用于海相矿物和沉积物中所含的火成物质的年代测定。计算的公式如下:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ 1 + \frac{D_{\text{Ar}}}{N} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \right\}$$

式中 D_{Ar} 为 ^{40}Ar 的原子数, N 为 ^{40}K 的原子数, R 为 ^{40}K 的电子俘获衰变与 β 衰变常数之比, λ 为 ^{40}K 的衰变常数。

钾石盐 (sylvinite) 天然的钾石盐矿物是古代三叠纪时由大海缓慢蒸发时析出的。其中含有氯化钠和氯化钾,是生产氯化钾的普通原料。

钾石盐由淡红玫瑰色、白色的大型晶体和个别红色晶体组成的。红色是由于有极细而分散的某些含铁矿物所引起的。

天然的钾石盐中的主要杂质是光卤石、硬石膏(硫酸钙)和粘土等物质。用太阳能蒸发法由海水生产氯化钾时得到的钾石盐比较纯净,含氯化钾较多。

铀 (Uranium) 一种天然放射性元素,化学符号U,原子序数92,原

子量238.03。1896年A.H.贝克尔尔发现铀具有放射性,1939年O.哈恩和F.斯特拉斯曼发现铀的核裂变现象。此后,铀作为核武器和原子能(和平)利用的燃料起到了特殊的作用。

大洋水中铀的平均浓度为3.34微克铀/升。由于海水中铀的逗留时间很长,为 5×10^5 年,预计铀的分布是均匀的。

海底沉积物中铀的含量一般在0.1—80ppm之间,深海沉积物的铀含量较为均匀,为0.7—4.4微克铀/克,平均为2微克铀/克。

海水悬浮物中铀含量在印度洋为0.1—1.8微克铀/克(相当于 $0.1-1.2 \times 10^{-3}$ 克/升),只不过相当于海水含铀量的0.08—0.003%。

在海洋浮游生物的硅藻中含有1.0微克铀/克(干重),浓集系数为600;在海洋软体动物的壳中铀含量为0.5—2.1ppm;太平洋造礁珊瑚中的铀含量为1.52—2.83ppm;鱼类中铀含量的测定不多,有人测定过海鱼鱼肉中铀含量平均为 2×10^{-3} 克/公斤(湿重)。从测定的海洋生物中的铀含量来看,一般说来,珊瑚中的铀含量较高。

海水中铀的溶存形态有的认为是 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 配合离子,有的认为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 配合离子都有,尚无定论。

铀-238、铀-235、铀-234 (^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{234}U) 海水中的铀有三种天然放射性同位素: ^{238}U 、 ^{235}U 及 ^{234}U 。 ^{238}U 是铀衰变系的母体, ^{235}U 属钍衰变系列, ^{234}U 是属于铀系中的一个子体成员。它们都是 α 放射体。这三种铀同位素含量只能用 α 能谱法才能测定。这些同位素在海洋学的研究中都能起到一定的作用。

关于铀同位素的海洋地球化学行

为,是从二十世纪六十年代开始研究的。罗娜(1971)对大西洋几个深海沉

积样品进行了铀同位素的测定(见下表)。

大西洋沉积物柱样中铀同位素的含量

深度(厘米)	^{238}U		^{234}U 衰变数/时/克	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	衰变数/时/克	微克/克		
2—6	479.85	10.90	501.83	1.04
60—64	894.25	20.32	922.58	1.03
100—105	287.71	6.08	307.29	1.15
350	458.75	10.43	530.17	1.16

由上表可知,铀同位素随深度的变化没有规律。

海水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性活度之比,按 ^{238}U 的衰变关系应成平衡,其值应为1。但实际上不成放射平衡, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比大于1。海水中的 ^{234}U 较其衰变平衡量过剩13%。

从六十年代测定大洋水的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比的结果来看,大多约在1.15,在大洋水中的垂直分布并不一致。三宅泰雄等(1970)报道了研究西北太平洋水中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比的垂直分布,随深度没有多大差别。但在此之前,他们(1966)报道测定的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比随深度稍有变化,并发现其最低值与最低含氧量相适应,这些结果还需进一步证实。

海洋沉积物中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比与海水中之比相近。但其还随深度和环境条件而有所变化。

顾德隆等(1977)报道测定的东太平洋沉积物中间隙水的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比,平均为1.17,并用Fick's第一定律对沉积物状态进行了计算和讨论,他们还证实了顾德隆(1965)指出的沉积物中 ^{234}U 向上迁移引起的表面沉积的间

隙水的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比约为1.18。

海洋生物中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比一般在1.07—1.18之间,其中海洋浮游植物和浮游动物及某几种藻类(如*Sargassum fulvellum*和*Sargassum hornii*)中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比都较高,可达1.17—1.18。

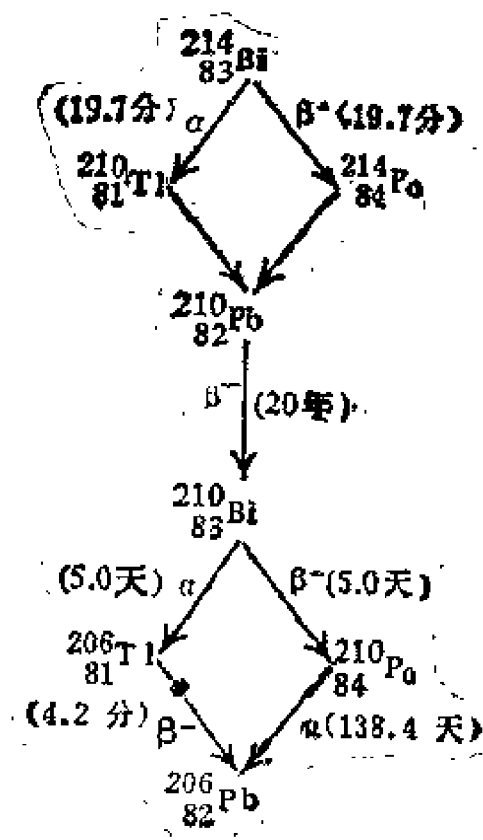
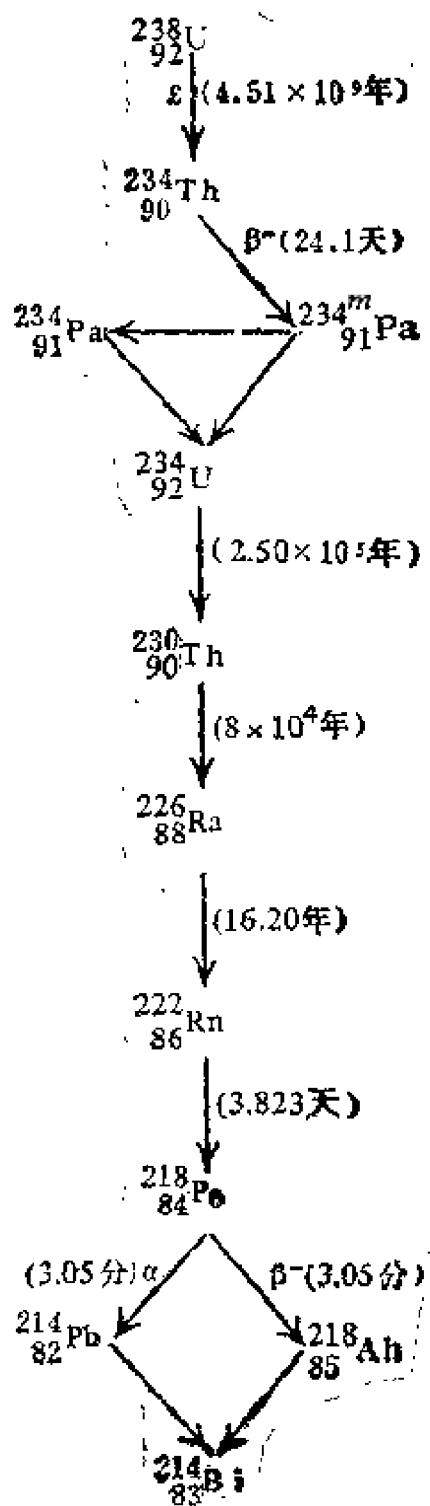
研究 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比不平衡,不仅可用来测定海洋第四纪生物碳酸盐年龄,而且还可利用它在海水和淡水之间比值不同,研究不同水的混合过程以及利用 ^{234}U 测定锰结核和磷块结核的生长速度。

海洋中铀的另一个同位素 ^{235}U ,它是铀衰变系的母体。研究 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性活度比可以了解其同位素丰度是否有变化。随着测定技术的提高,逐渐开展海水中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比的测定。乔希等(1976,1981)分别报道了印度东、西海岸沉积物中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比,分别为0.045—0.048和0.045—0.047,这与陆地天然铀的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值0.04657略有差别,由于研究的海域较少,尚不能肯定其丰度是否有变化。

由上可知,海洋环境中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比的不平衡,实际已成为一种规律,

利用这种不平衡规律, 研究海洋学中的
一些问题, 已成为一种有效的方法。

铀系 (uranium series) 铀系
或称铀-镭系。是从放射性核素 ^{238}U 衰



变至稳定核素 ^{206}Pb 的一系列天然放射性核素。此系列核素的质量数为4的整数倍加2 (即 $4n+2$)。其衰变次序如下图所示。

海洋与陆地一样, 也存在着铀衰变系列, 在海洋中铀系是研究得较多的天然衰变系列, 从放射性衰变平衡来说, 衰变系列中的母体与子体都应处于平衡状态, 但由于海洋不同于陆地, 受到陆

地水源及海底沉积物中铀的影响,往往出现一些反常现象,如 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性活度(强度)之比的不平衡就是一例。利用 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比不平衡可以测定海相生物碳酸盐的年龄,铀系的衰变子体 ^{210}Pb 可用来测定近海沉积物的沉积速度,所以研究铀系不仅具有理论意义,而且还具有重要的实用意义。

铀系不平衡规律 (disequilibrium rule of uranium series)系指 ^{238}U 衰变系列中母体与子体衰变后不成平衡。见“ ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U ”词条。

铀系测年法 (radioactive dating of uranium series)就是利用铀系衰变的某些放射性核素之间放射不平衡规律研究海洋地质对象(珊瑚、软体动物贝壳等)的年龄。它是目前放射年代学重要的一种测年法。采用不同半衰期的放射性核素测定的年龄范围也不同。原则上,铀系不平衡法测定年龄范围在百万年以内。

铀系放射年代学的原理是:自然界

放射性铀、钍和镭的衰变遵循以时间为指数函数的规律是铀系放射年代学各种方法的物理基础。其衰变公式为:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

式中 t 代表时间(年龄值), λ 为衰变常数,与半衰期(T)的关系 $\lambda = \ln 2/T$, λ 不受外界温度、压力和环境物理化学影响。不同核素都有自己特征的 λ 。目前,应用的核素有: ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{224}Ra 、 ^{210}Pb 等(放射系列见“铀系、钍系和镭系”词条)。

由于放射性核素衰变系列中各种核素的溶解度不同、扩散迁移、核子反冲及齐拉-却满斯效应等因素,在不同环境条件下破坏母体与子体的平衡状态。因而造成了铀系不平衡测年的理论基础。

对于海洋环境样品中过剩的核素 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{210}Pb ,则应用其衰变测定年龄;对于亏损的 ^{230}Th (如珊瑚礁等中的 ^{230}Th),则采用其衰变产物累积的方法测年龄。

目前,铀系放射年代学已发展了多种方法(见下表)。

铀系同位素年代学的方法

年代学方法 的名称	同位素符号	衰变方式	半衰期(年)	适应测定 年龄范围(年)	主要测试对象	主要应用范围
不平衡铀	^{234}U	α	2.48×10^5	50000— 1×10^6	珊瑚礁、海水、 贝壳等	海、湖相沉积年代
钍	^{231}Pa	α	3.28×10^4	2000—150000	珊瑚礁、海相软 泥、锰结核等	海、湖相沉积速度 及年代,锰结核等
钍	^{230}Th	α	75200	3000—400000	珊瑚、海相软泥、 锰结核等	同上
镭	^{226}Ra	α	1600	<10000	海相软泥、水等	湖相沉积速度,天 然水的年龄
铅	^{210}Pb	α, β	22.3	<150	近海、湖相软泥、 水等	现代沉积速度, 环境污染历史等

铅 (lead) 一种微量元素。

它有四种稳定性同位素： ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 。放射性同位素 ^{210}Pb 是 ^{238}U 蜕变的产物，宇宙射线对大气中某些稳定同位素作用也能产生 ^{210}Pb ，其蜕变的最终产物是 ^{206}Pb 。 ^{207}Pb 是 ^{235}U 蜕变的产物， ^{208}Pb 是 ^{232}Th 蜕变的产物。这些同位素都曾在海洋沉积物中被测定过。 ^{210}Pb 被用来测定沿岸沉积物的沉积速率，适用于测定一百年以内沉积物的年龄。

关于无机铅在海水中的存在形式，

有几种不同的计算结果。表中所列的是不同著者计算的各种无机铅的存在形式占总无机铅的百分数。●

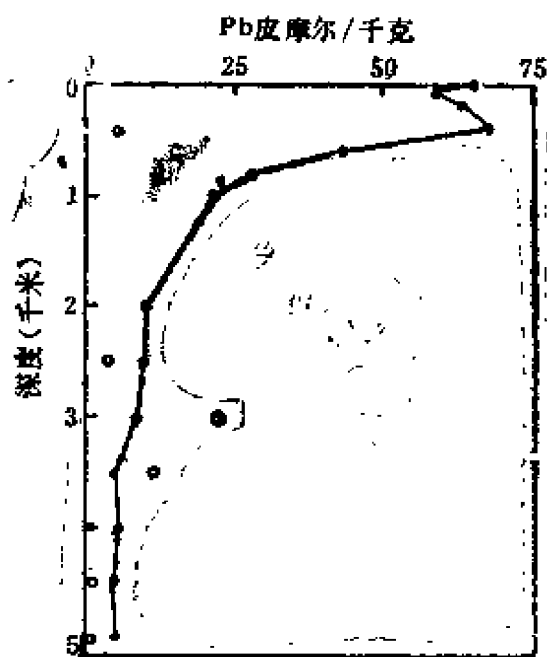
从表层海水到温跃层，铅的浓度相当均匀，随着深度增加而迅速减小，深水中的浓度可低至5皮摩尔/千克(见图)。这种分布反映出铅是由大气输入的。

B.斯巧尔和C.C.裴特森估计，铅在开阔大洋100米以上水域中约逗留1年，在温跃层的逗留时间不超过20年，在深水中约逗留80年。

铅在海水中的逗留时间估计是380年。

海水中无机铅存在形式的几种计算结果(以占总溶解无机铅的百分数来表示)

存在形式	知野根 和山本	D.戴深和 M.怀特堡	W.施图姆 和P.A.布 劳纳	T.M.弗劳伦 斯和G.E.贝 脱莱	J.C.S.陆和 K.Y.陈	M.惠特菲尔 德和P.R.特 纳
Pb^{++}	2	5	4	1	<1	2
PbCl^+	11	19	13	9	2	7
PbCl_2^0	3	42	8	12	1	11
PbCl_3^-	2	9	3	5	<1	5
PbCl_4^{2-}	<1	4	<1	2	<1	2
PbCl_5^{4-}	—	—	—	—	29	—
$\text{Pb}(\text{Cl}, \text{OH})^0$	—	9	—	—	—	2
PbOH^+	—	10	30	1	<1	4
$\text{Pb}(\text{OH})_3^0$	1	—	2	<1	<1	—
PbCO_3^0	80	<1	40	68	65	55
$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	—	—	—	—	2	2
PbHCO_3^+	<1	1	—	<1	<1	—
PbSO_4^0	<1	<1	—	2	<1	—
$\text{Pb}(\text{CO}_3, \text{Cl})^-$	—	—	—	—	—	10
$\text{Pb}(\text{CO}_3, \text{OH})^-$	—	—	—	—	—	1



中太平洋东北部 (32°41'N,
145°00'W)
溶解铅 (•) 和颗粒铅 (○)
的垂直分布

铅-210 (^{210}Pb) (lead-210) Pb 的一种放射性同位素,是铀系的一个子体成员,半衰期为22.3年,可用于测定近百米海洋、内陆海及河流沉积物等的年龄和沉积速度(一般为每年若干毫米),探讨它的成因和发展历史,所以在现代沉积过程研究中愈来愈受到重视。

^{210}Pb 是通过放射性稀有气体 ^{222}Rn 不断地从地表岩石和水体逸出进入大气,经过一系列短寿命子体衰变得到的。通过降雨, ^{210}Pb 迅速进入海洋和陆地水系,甚至被结合到树木的木质中。在水体中, ^{210}Pb 很容易被粘土矿物和有机质悬浮颗粒吸附,或与 Fe-Mn 氢氧化物共沉淀,最终进入海底沉积物。沉积物中的 ^{210}Pb 含量则按放射性指数规律减少,从而可以根据沉积层中 ^{210}Pb 的含量,估算出沉积物年代及其堆积速度。

^{210}Pb 还可用来研究重金属污染物通量和沉积速度,沉积物 ^{210}Pb 的地球化学,大气循环和海水循环。

铁 (iron)

虽然在地球上丰度最大的元素之一,但在海水中却是一种微量元素。它有三价和二价二种价态。在充氧水中, $\text{Fe}(\text{III})$ 是稳定的,但在含硫化物的缺氧水中, $\text{Fe}(\text{II})$ 是稳定的。

根据D.R.凯斯特的计算,pH8时海水中二价铁的主要存在形式是 FeOH^+ (占88%),而 Fe^{2+} 仅占4%。W.戴维森的模式是 Fe^{2+} 占75%, $\text{FeOH}^+ < 1\%$ 。

海水中铁的来源主要是河流,还有一部分来自海底热液活动。

由于铁在海水中的逗留时间短,只有200年左右,所以它的主要转移过程发生在河口和沿岸海域。

海水中铁的浓度虽然很低,但它是构成浮游植物的某些色素和酶必不可少的成分,是研究海洋生产力时必须考虑的元素之一。海水中悬浮水合氧化铁又是环境的净化剂,在海水分析实验室中,以前常用水合氧化铁来富集海水中的某些微量金属。

铁-55 (^{55}Fe) (iron-55) Fe 的一种放射性同位素,为E.C.(电子俘获)和 γ 放射体,半衰期2.7年。海水中 Fe 的同位素有: ^{55}Fe 和 ^{59}Fe 两种。海水中 ^{55}Fe 的浓度为 4×10^{-14} 居里/升。

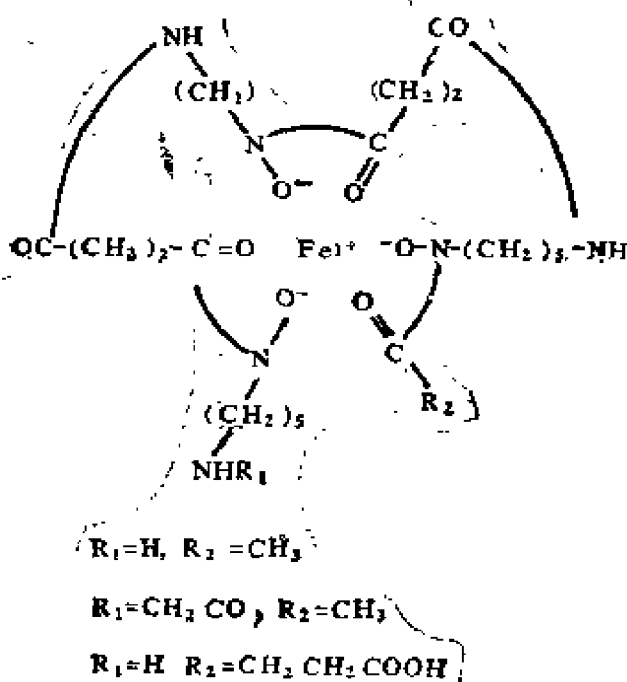
由于 Fe 是血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素、细胞色素氧化酶和其他与氧化作用有关的酶的组成成分,而且海洋生物能大量浓集它,因此, ^{55}Fe (包括 ^{59}Fe)是海洋放射性污染的一种重要核素。

在太平洋核试验海域,不仅浮游生物能大量地吸收和浓集 ^{55}Fe (^{59}Fe),而且鱼类的肌肉、肝脏等也都能累积 ^{55}Fe (^{59}Fe)。在太平洋核试验后七天,飞鱼的肝脏所含 ^{55}Fe (^{59}Fe)占肝脏总放射性81.3%。

齿缘墨角藻 (*Fucus serratus*) 对 ^{55}Fe 的吸收, 经70天达到平衡, 浓集系数为2500。据帕尔默 (1966) 调查, 生活于加利福尼亚沿岸的茗荷儿 (*Lepas*), ^{55}Fe 含量高达 1.4×10^{-7} 居里/公斤, 比海水高 3.5×10^6 倍。

滤食性的鱼含 ^{55}Fe 量要高于肉食性的鱼。美国阿拉斯加的爱斯基摩人, 以鱼为主要食品, 他们体内 ^{55}Fe 的含量要比以哺乳类为主要食品者高4倍。

铁色素 (siderochrome) 存在于生物体内的一类含铁 (Ⅱ) 的非卟啉类色素的总称。例如蓝藻水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aqua*) 中的若干种三氧脂酸- Fe^{2+} 色素 (如图) 和章鱼中的腺色素 (见腺色素)。



铍 (beryllium) 一种微量元素。它在海水中的主要存在形式是 BeOH^+ 。

1981年C.I.梅修斯和J.M.埃德蒙

用苯提取挥发性的三氯乙酰丙酮的铍衍生物, 然后用气相色谱电子俘获检定器测定的方法测定了北太平洋的水样。表层水中, 其浓度为4—5皮摩尔/千克, 深水中增加到25—30皮摩尔/千克。

^7Be 是在大气层中由宇宙射线的作用产生的。其半衰期是53.6天。它存在在颗粒物中, 很快从大气平流层迁移到海洋中。由于其半衰期太短, 不能示踪海水的水平运动, 但可用来示踪温跃层中的垂直扩散。

^{10}Be 也是在大气层中由宇宙射线的作用形成的, 其半衰期为 2.5×10^6 年, J.D.伯顿认为, 它很快就转移到沉积物中。

铍-10 (^{10}Be) (beryllium-10)

铍的天然放射性同位素。为 β 放射体, 半衰期为 2.5×10^6 年。它是在大气圈上层通过宇宙射线与氧核的散裂反应形成的。 ^{10}Be 在大气圈的形成速度据报道为0.08原子数/厘米²·秒。通过雨水降落到大陆和海洋 (海水中除 ^{10}Be 核素外, 还有半衰期为53.6天的 ^7Be)。海水中 ^{10}Be 的浓度为 $0.7—8 \times 10^{-17}$ 克/升。

根据上述表层水中 ^{10}Be 平均浓度计算, 大洋中 ^{10}Be 停留时间为600年。有些学者测定了南加利福尼亚州外海100公里的圣尼克拉斯盆地中部水样中的 ^{10}Be 。其结果为: ^{10}Be 在混合层内的停留时间为0.5年, 对于盆地整体, ^{10}Be 停留时间为30年, 是开放大洋的下限。

深海粘土中的 ^{10}Be 含量为1—10衰变/公斤·分, 铁锰结核体表面含量从10到大于100衰变/公斤·分。

^{10}Be 主要应用于: ①深海铁锰结核和壳层; ②海洋和湖相沉积物; ③海水等地质年龄的测定。利用 ^{10}Be 随时间衰变的特性, 还可研究核素地球化学循环, 宇宙射线变化规律及 ^{10}Be 在各种地质体中的空间分布等问题。

利用 ^{10}Be 核素沿岩柱深度的变化,还可用来测定沉积物的沉积速度。顾德隆等用加速器-质谱技术测定了两个深海沉积物岩芯,证明了其中一个有两个沉积速度,另一个有三个沉积速度,还有一些学者也测定了某些大洋沉积物的沉积速度,并得到了一些类似的结果。

铌 (niobium) 一种微量元素。它在海水中的主要存在形式是 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 。英吉利海峡过滤过的表层水中其浓度 ≤ 0.05 纳摩尔/千克。

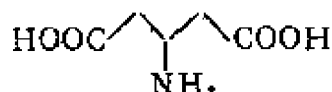
铂黑 (platinum black)

金属铂的黑色粉末。在铂盐溶液中加入锌或汞使铂还原即得。铂黑能吸附大量的氢、氧等气体,因此在许多气体反应中用铂黑作催化剂。电解氯铂酸可使铂黑镀在铂电极的表面上,常用于海水电分析化学。

氨化作用 (ammonification)

又称成氮作用。土壤、天然水和海洋等自然环境中的含氮有机物(包括浮游生物残骸中的含氮有机物),例如蛋白质、壳糖、尿素等,被氨化微生物所分解而产生氮的过程。氨化微生物有细菌、真菌、放线菌等,广泛分布于自然界,有需氧菌和厌氧菌,因而氨化作用可在通气或不通气的条件下进行。氨化作用直接增加环境中对植物有效的氮素养分,并为硝化作用创造必要的条件。

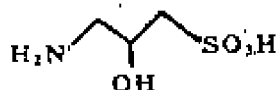
3-氨基戊二酸 (3-aminoglutaric acid)



又称异谷氨酸。一种藻类酸性氨基酸。分子式 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ 。熔点 $280-282^\circ\text{C}$ (分解),盐酸盐熔点 $210-212^\circ\text{C}$ 。无旋光活性。从红藻类树枝软骨藻

(*Chondria armata*) 水提取液,以离子交换色谱法分离得到,产率 0.132% 。

3-氨基-2-羟基丙磺酸 (3-amino-2-hydroxypropanesulfonic acid)



一种氨基酸。分子式 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ 。熔点 268°C 。 $[\alpha]_D^{25} + 11^\circ$ (水)。从红藻类舌状蜈蚣藻(*Grateloupia livida*)甲醇提取液中分离得到,产率 0.004% 。具有降压和强心等生理作用。

氨基酸 (amino acid) 分子中同时含有氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)的化合物。按结构可分为脂肪族、芳香族和杂环族氨基酸;按氨基和羧基的

相对位置($\overset{\delta}{\text{C}}-\dots-\overset{\gamma}{\text{C}}-\overset{\beta}{\text{C}}-\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{COOH}$)可分为 α -、 β -、 γ -、 δ -等氨基酸;按分子中氨基和羧基的数目可分为中性、酸性和碱性氨基酸。一般为无色晶体。熔点较高。易溶于水。在自然界发现的氨基酸已超过二百种,分布最广的有二十余种,它们是组成蛋白质的基本单位,存在于一切生物体中。因而也广泛分布于海洋生物、海水和海洋沉积物中。蛋白质的氨基酸为 α -氨基酸,除甘氨酸外,都有旋光活性,一般属L-型氨基酸。海洋浮游生物中的氨基酸(如下表)以甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、天冬氨酸等含量较多。

海洋生物通过分泌、排泄和生物碎屑的分解作用,将氨基酸释入海水中,成为海水的一种微量有机组分。在海水中以游离态和结合态存在。但海水中的氨基酸又可被海洋生物作为养分而消耗;氨基酸还能与糖、类脂、酚类等组分反应形成复杂的腐植物质,并与颗粒物相作用。海水中游离氨基酸的浓度一般为微克/升级,表层水中浓度较高,变化较

海洋浮游生物中的氨基酸

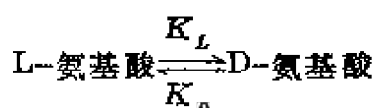
氨基酸	结构式
中性氨基酸	
甘氨酸	$\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{COOH}$
丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
缬氨酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
亮氨酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
异亮氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
苯丙氨酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
脯氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
丝氨酸	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
苏氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
胱氨酸	$[-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]_2$
蛋氨酸	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
酪氨酸	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
酸性氨基酸	
天冬氨酸	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
谷氨酸	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
碱性氨基酸	
赖氨酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
组氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$
精氨酸	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

大。在海洋沉积中的浓度随深度而减少。但氨基酸能稳定存在于深层沉积或其他地质体中。在沉积环境中能发生消旋化或差向异构化作用,可利用D/L异

构体比值研究沉积物的地质年代、古地温和沉积速度。

氨基酸外消旋作用 (racemization of amino acid) 有光学活性的氨基

酸转化为外消旋体的过程。除细菌外,构成生物的蛋白质氨基酸实际上都是L-型的,来自生物体的L-氨基酸在沉积中将随地质年代的增加而缓慢地发生外消旋化,即L-氨基酸的相对比例逐渐减小,而其对映异构体D-氨基酸的相对比例逐渐增加,最后约在 15×10^6 年内形成外消旋混合物。其转化速度遵循化学动力学一级可逆反应。



K_L 和 K_D 分别为L-型和D-型氨基酸的反应速度常数,对于对映体 $K_L = K_D$ 。因此在地质体特别是在海相沉积物的有孔虫和骨化石中,D-氨基酸/L-氨基酸比值与沉积物年代、所在环境的平均温度和海相沉积的深度有一定关系。可根据特定氨基酸的D/L比值(即外消旋作用的程度)以估测沉积物的地质年代、古地温和沉积速度。适于测定地质年代的氨基酸仅限于外消旋化速度远高于分解速度的氨基酸,例如L-异亮氨酸。一般只能测定二百万年之内的地质年代。最常采用的是D-别异亮氨酸/L-异亮氨酸比值。

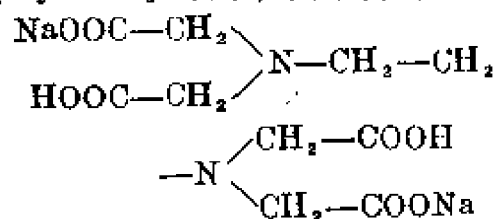
由于L-异亮氨酸含两个手性碳原子,所发生的是第二个碳原子的外消旋化,形成的D-别异亮氨酸为非对映体。

氨基糖 (amino sugar) 非半缩醛羟基被氨基 ($-\text{NH}_2$) 取代的糖。可分为氨基己糖(己糖胺)和氨基戊糖(戊糖胺)等。以聚合物的形式存在于昆虫、甲壳动物、真菌和细菌细胞壁中,为甲壳质、硫酸粘多糖、肝素、脂多糖的成分。氨基己糖广泛分布于海洋生物中,在海洋沉积物和海水中已检出葡萄糖胺、半乳糖胺、甘露糖胺等。海

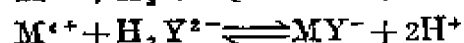
水试样中氨基糖的测定,一般是按使蛋白质或多糖水解的类似条件使试样水解,经阳离子交换柱分离后用比色试剂分析。海洋沉积物中的氨基酸/己糖胺比值可用于估测沉积时表层水中的生产力状况:在生产力很高例如富营养化过程中,藻类生物量(含己糖胺极少)掩盖了浮游动物生物量(含己糖胺较多),形成的海洋沉积物具有较高的氨基酸/己糖胺比值。

氨基酸络合剂 (aminocarboxylic chelate) 以氨基乙二酸 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) 为主体的衍生物。其种类颇多,有乙二胺四乙酸(简称 EDTA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸(简称 EGTA)、乙二胺四丙酸(EDTP)等。其中以乙二胺四乙酸应用较普遍。

乙二胺四乙酸简称 EDTA 或 EDTA 酸,用 H_4Y 表示,在 22°C 时,每 100 毫升水中溶解 0.02 克,难溶于酸和一般有机溶剂,易溶于氨水和 NaOH 溶液中,生成相应的盐溶液。由于 EDTA 在水中溶解度小,故通常把它制成二钠盐,一般也简称 EDTA 或 EDTA 二钠盐,用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 表示,其结构式如下:



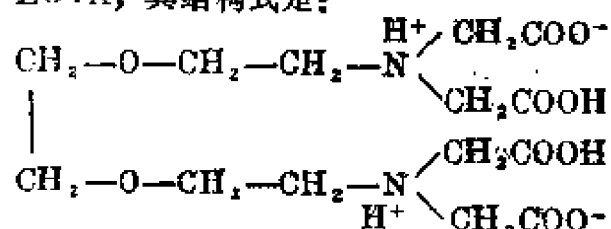
由于 EDTA 含有羧基和氨基,可以和许多高价金属离子形成螯合物,在一般情况下这些螯合物都是 1:1 络合物,反应式如下:



不同金属离子与 EDTA 形成的络合物稳定性各不相同,例如在碱性介质中,离子强度为 0.1, 20°C 时 Mg 、 Ca 、 Sr 与

EDTA形成络合物的稳定常数的对数值 ($\log K$) 分别为8.69、10.70、和8.63。所以EDTA已被广泛的用来测定Ca、Mg含量(见络合滴定), 另外在分析化学中它也是常用的掩蔽剂(见掩蔽作用)。

乙二醇二乙醚二胺四乙酸简称EGTA, 其结构式是:



也能和金属离子形成稳定的络合物, 但其稳定性情况与EDTA络合物的稳定性情况有时差别较大, 故选用EGTA络合剂作滴定剂时, 有可能提高滴定某些金属离子的选择性。例如EGTA和EDTA与 Mg^{2+} , Ca^{2+} 络合物的 $\log K$ 值比较如下:

	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\lg K_{\text{M-EGTA}}$	5.21	10.97
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	8.7	10.69

可以看出, 如果在大量 Mg^{2+} 存在下滴定 Ca^{2+} , 采用EDTA则 Mg^{2+} 的干扰严重, 如用EGTA, Mg^{2+} 的干扰就小。在海水体系中 Ca^{2+} 的含量小于 Mg^{2+} , 为了准确测定 Ca^{2+} 含量已用EGTA做为滴定剂。

氦 (Helium) 惰性气体元素之一, 符号He, 原子序数2, 无色无味。在干燥空气中约占体积的0.0005%。

氦是某些放射性元素蜕变时的产物, α 粒子就是氦的原子核。氦是除氢外密度最小的气体(氢的1.98倍, 空气的 $\frac{1}{7.2}$ 倍)。

二十世纪六十年代期间, 开始对海洋中氮的溶解度进行研究。盐度为35的海水中氮的溶解度见下表。不同温度和

温 度	氮的溶解度 (毫摩尔/千克)
0	1.77
5	1.73
10	1.70
15	1.68
20	1.66
25	1.65
30	1.64

盐度下氮在海水中的溶解度可由溶解度公式求得(见气体溶解度)。大洋中氮的分布概括于下表。表中给出大洋不同水域范围内氮的饱和偏差值(见气体饱和偏差)和标准偏差。由表中可以看出, 深层水中氮含量的饱和度比表层水中大, 且都呈过饱和状态。

海域	表层海水 (混合层)	深层海水 (水深大于100米)
大西洋 (0—20°N)	+4.6 ± 1.4	+6.0 ± 1.4
德雷克水道	+5.7 ± 2.0	+5.5 ± 3.1
赤道太平洋 (10°N—13°S)	+2.9 ± 1.0	+7.1 ± 1.7
北太平洋 (25°N—35°N)	+3.2 ± 0.6	+6.3 ± 1.4

氧 (oxygen) 自然界中, 氧有三种同位素即 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O , 其中 ^{16}O 的含量占99.76%; ^{17}O 占0.04%; ^{18}O 占0.20%。平均原子量16。海洋中氧以水(H_2O)和溶解态氧(O_2)两种

形式存在,总量为 1.2×10^{14} 万吨,总浓度为 8.8×10^2 克/升,大部分以水(H_2O)形式存在,溶解态的氧仅占0.012克/升。

氧是无色无臭气体,标准状况下的密度是1.4290克/升。氧在海水中的溶解度见表。氧是活泼的元素,除惰性气

温度 (°C)	纯水	盐 度			
		10	20	30	35
0	10.22	9.54	8.91	8.32	8.05
10	7.89	7.41	6.95	6.52	6.32
20	6.35	5.99	5.64	5.32	5.17
30	5.28	4.99	4.73	4.47	4.35

体、卤素及一些不活泼的金属(Au, Pt等)外,许多金属和非金属可与氧气直接作用,常温下可与许多无机化合物反应。

大气中的氧通过海—气之间的气体交

换而溶解在海水中,在海洋学中称溶解氧。溶解氧进入海洋后,借助于海洋中的各种物理过程向深处传送。

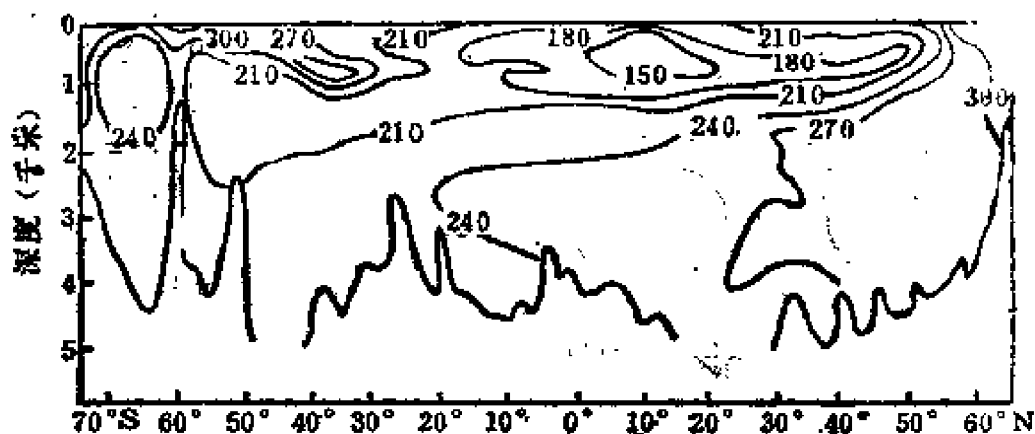
海洋生物在光合作用过程中吸收二氧化碳放出氧气,致使海水中溶解氧含量增高。而海洋生物机体腐解时又消耗了海水中的溶解氧。这两个过程可用下述反应表示



光合作用

$+ 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$
式中 $(CH_2O)_{10}, (NH_2)_{16}, H_3PO_4$ 代表海洋生物的平均组成。该式提供了生物活性元素的质量平衡和氧化还原平衡,成为定量研究象氧、硝酸盐和磷酸盐这些参数变化的基础。

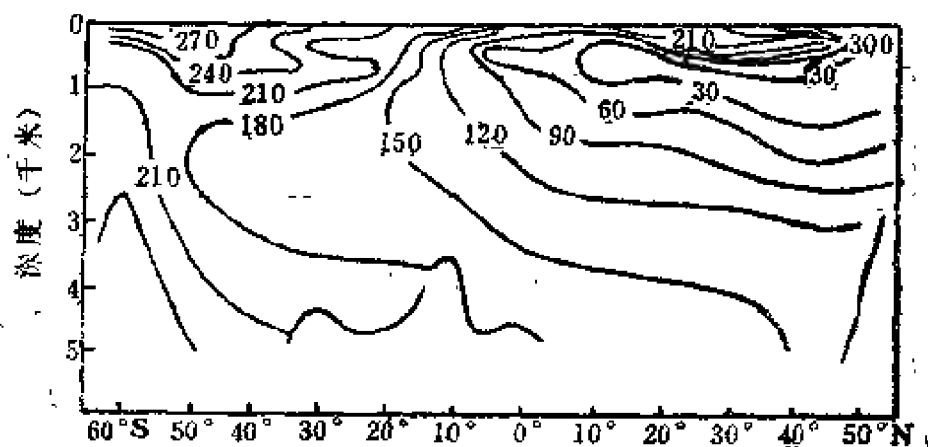
大洋中溶解氧的分布见西大西洋氧的断面分布图和太平洋氧的断面分布图。其特点是:①大洋表层水中溶解氧的含量主要取决于与大气圈的气体交换,其浓度接近于现场水温和盐度下的溶解度数值,部分水域由于海表突然增温或光合作用会出现过饱和现象;②由表层向下,死亡的生物机体腐解消耗氧气,致使氧含量下降,在一定深度上出现氧极小(值)层(见氧极小值层),



西大西洋氧的断面分布(微摩尔/千克)

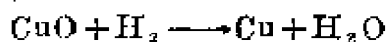
由此再向下,氧含量回升;③大西洋和太平洋中,从南纬50°的层水到南纬20°的800米水层,有一股明显的富氧的南极中层水注入。北大西洋深层水也有一股富氧水,在北纬60°,从0—200米深处扩展到南赤道大西洋约3000米深。

在浅近海,春夏季节浮游植物大量繁殖,海洋表下层(30—70米深)出现氧过饱和现象,氧饱和度可达130—140%。形成一个氧最大值的水层。



太平洋氧的断面分布

例如，氧化铜和氢的反应中：



氧化铜被还原为铜，氢则被氧化为水。又因在氧化还原反应中，总有电子的传递，所以从广义来说，一物质（分子、原子或离子）失去电子叫“氧化”，另一物质得到电子叫“还原”，其中电子得失的数目必须相等。在上例中，氧化铜中的铜获得了两个电子，因而铜被还原，氢放出两个电子，因而氢被氧化。

氧化还原指示剂 (redox indicator) 在氧化还原滴定过程中，利用其颜色的改变来指示滴定终点的物质。氧化还原指示剂在滴定过程中也发生氧化还原反应，其氧化态和还原态的颜色不同，因而可以指示滴定终点。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} ，常用二苯胺磺酸钠为指示剂。二苯胺磺酸钠的还原态无色，氧化态为紫红色，故当滴定至等当点的附近时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 就能使二苯胺磺酸钠由还原态转变为氧化态，溶液显紫红色。显然，氧化还原指示剂的氧化态和还原态应具有不同的颜色，并且在一定电势时发生颜色的改变，才能正确指示滴定的终点。

在氧化还原滴定中，有些标准溶液或被滴定的物质本身有颜色，如果反应后变为无色或浅色物质，那么滴定时就

不必另加指示剂。例如，在高锰酸钾法中， MnO_4^- 本身显紫红色，用它滴定无色或浅色的还原剂溶液时，就不必另加指示剂。因为在滴定中， MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} ，而 Mn^{2+} 几乎是无色的，所以，当滴定到等当点后，只要 MnO_4^- 稍微过量就可使溶液显粉红色，表示已经到达了滴定终点。

有的物质本身并不具有氧化还原性，但它能与氧化剂或还原剂产生特殊的颜色，因而可以指示滴定终点。例如可溶性淀粉与碘溶液反应，生成深蓝色的化合物，当 I_2 被还原为 I^- 时，深蓝色消失，因此在碘量法中，通常用淀粉溶液作指示剂。

氧化还原指示剂广泛地用于海水分析。

氧化还原滴定法 (redox titrimetry) 把氧化剂或是还原剂作为标准溶液利用氧化还原反应的滴定方法。可采用的氧化剂、还原剂的种类很多，应用范围也很广泛。按所使用的标准溶液的种类一般可以分为如下几种方法：1. 高锰酸盐法；2. 重铬酸盐法；3. 碘量法；4. 碘酸盐法；5. 铈盐法；6. 溴酸盐法；7. 亚硝酸盐法；8. 草酸盐法；在以上这些方法中，大部分均可用于海洋分析化学。氧化还原反应中通常使用的试

氧化

(oxidation)

氧化本来指物质和氧化合的反应，还原指含氧物质被夺去氧的反应。一种物质被氧化，同时必有另一种物质被还原，两者是分不开的。

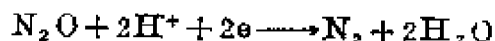
剂及其反应、氧化还原电势及当量数汇集于表中。

常见氧化剂和还原剂的氧化还原电势与当量数

试 剂	反 应	标准氧化还原电势	当量数
KMnO ₄	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52	5
K ₂ Cr ₂ O ₇	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36	6
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5345	2
Ce(SO ₄) ₃	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.61	1
KIO ₃	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085	6
Na ₂ S ₂ O ₃	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	1
(COOH) ₂	$2\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	2
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	1
H ₂ O ₂	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.68	2
As ₂ O ₃	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		

氧化状态图 (oxidation state diagram) 1951年A.A.弗罗斯特首先把氧化状态图引入化学文献,接着又由C.S.G.菲利普斯和R.T.P.威廉斯作了修正,后来无机化学家们就一直用它研究水溶液中元素的稳定性(实际上,这里指研究溶液中元素的哪一种存在形式浓度最大)。1980年G.T.F.王稍加修改又把它用于海水。

按王的意见,以一种元素的各种化合物或离子的电势当量为纵坐标,以这些化合物或离子中该元素的氧化数为横坐标所作的图,即为氧化状态图。电势当量就是化合物或离子中元素的氧化数与其在标准情况下变成零价时的标准电极电势的乘积。例如氧化亚氮(N₂O)中氮的氧化数为+1,为了将其在标准状态下转化为分子氮(N₂),可按下述反应进行:

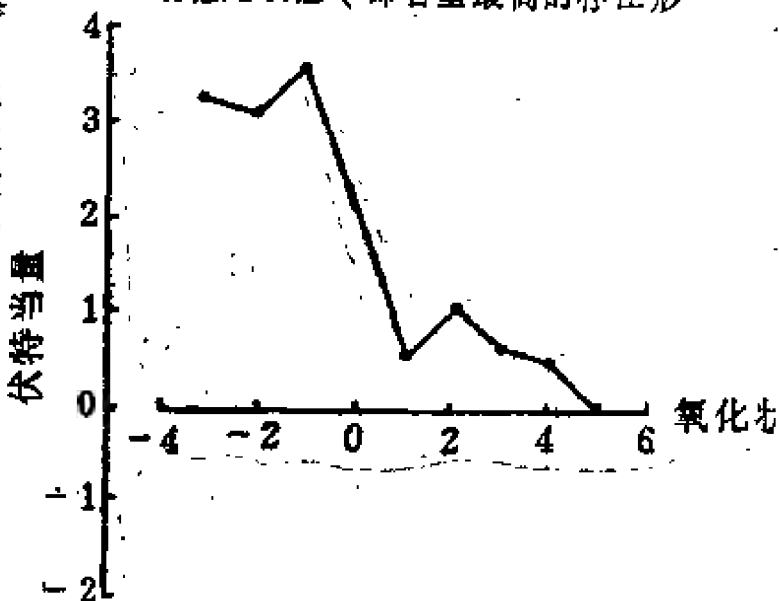


其标准电极电势为+1.77。于是N₂O的电势当量就是(+1)×(+1.77)=1.77。当然,要把氧化状态图用于海

水,还要根据海水的具体情况把所用的电势数值加以校正。

因为参考电极反应一经选定,上述有关的电极反应的电极电势就直接与化学反应的自由能联系起来,故氧化状态图实际上也是能量图。

按王的意见,氧化状态图能指出元素的最稳定状态(即含量最高的存在形



pH为8氧的分压为0.21大气压时氮的氧化状态图

式), 以及可能存在的亚稳状态(即第二个第三个含量最高的存在形式), 并且当把某种不稳定化合物放入海水中时, 它还能预见可能的反应路线。

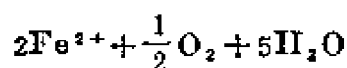
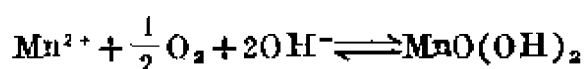
在G.T.F. 王得出的海水中氮体系的氧化状态图(见图)中, 具有最低电势当量的存在形式浓度最大。从图可以看出, 海水中 NO_3^- 和分子氮都是主要的存在形式。

对上述王的学术观点, V.W. 特鲁斯代尔特有不同的意见。

氧化状态的指示元素 (element-indicator of oxidation state)

Mn、Fe和S这些元素的存在状态可用以判断其环境的氧化还原状态, 称为氧化状态的指示元素。

在氧化的海洋环境中, 这些元素不可能以低氧化状态存在。在通气海水中, S唯一稳定存在形式是 SO_4^{2-} , 面下述反应:



向生成氢氧化铁(Ⅲ)和水合氧化锰(Ⅳ)的方向移动。水成的活性铁和活性锰正是以这种化合物的形式沉降到海底的。

在缺氧的状态下, 上述反应向左进行, Mn和Fe以低的氧化状态存在, 并有 H_2S 产生。

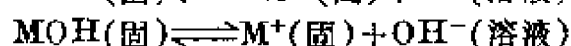
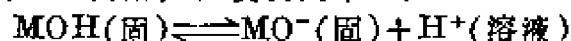
氧化剂 (oxidizing agent) 在氧化还原反应中, 获得电子的物质称“氧化剂”; 失去电子的物质称“还原剂”。通常用的氧化剂有: 氧(O_2)、氯(Cl_2)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、高锰酸钾(KMnO_4)、硝酸(HNO_3)等。通常用的还原剂有: 氢(H_2)、硫

化氢(H_2S)、甲醛(HCHO)、锌粉(Zn)、氯化亚锡(SnCl_2)等。例如在海水资源化学中, 用氯气作氧化剂, 先将海水中的 Br^- 氧化成 Br_2 , 然后将其分出, 就可以得到液态溴。

氧化性营养盐 (oxidative nutrients)

见预成营养盐

氧化物 (oxides) 元素和氧化合而成的化合物。海洋环境中较为普遍的固体氧化物是二氧化硅、氧化铁和氧化锰。氧化物与水相互作用使其表面带有羟基。这些氧化物的性质与固体氢氧化物有相似之处。表面上的羟基可按式之一离解, 而使表面带电:



这些带电的氧化物具有吸附作用, 海洋环境的自净能力, 部分原因就在于此。

氧化数 (oxidation number)

亦称氧化值。氧化还原反应产生时, 伴有电子的转移。电子转移的概念可以推广到各种化合物中去, 从而引入了氧化数的概念。氧化数是以原子(或原子团)得失电子数来决定的。对离子化合物中的离子来讲, 离子的正负电荷数就为正负氧化数。例如氯化钠(Na^+Cl^-)中钠的氧化数为+1, 氯为-1。又如硫酸镁($\text{Mg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$)中镁的氧化数为+2, 硫酸根的氧化数为-2。对共价化合物中的原子来讲, 其氧化值可用下列方法来决定: 假定不同原子间的共用电子对从一个原子完全转移到另一种电负性较大的元素的原子时, 每个原子所得到的正负电荷数就是该两种元素的氧化数。例如, 在三氧化硫(SO_3)中, 假定硫原子的六个“价电子”完全转移到三个氧原子上, 硫原子将得六个正电荷, 而每个氧原子将得两个负电荷, 因

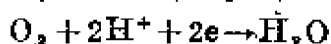
此硫的氧化数为+6而氧的氧化数为-2。对单质讲,两个相同原子间的电子对是均匀分配于双方的,每个原子的电荷均为0,因此元素的氧化数也为0。氧化数可用以平衡氧化还原反应的“方程式”。

氧代萜烯醇 (oxotrienol)

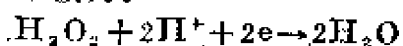


一种直链二萜醇。分子式 $C_{14}H_{24}O_2$ 。油状物。从褐藻类的囊链藻 (*Cystoseira crinita*) 分离得到。

氧波 (oxygen wave) 作极谱分析时,试液中溶解氧在滴汞电极上被还原而产生的极谱波。有两个波,第一个波与下述反应相对应:



第二个波为:

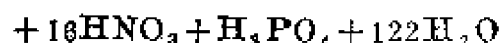
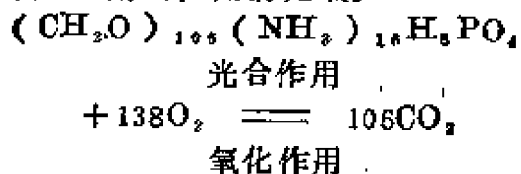


它们的半波电势分别约为-0.2V和-0.9V。这两个波覆盖在一个较广的电压范围,故对测定有干扰,而需设法消除。为了除氧,通常可向试液中通入惰性气体(如 H_2 、 N_2 等)10—20分钟。如为中性和碱性试液,亦可加少量亚硫酸钠:



但当被试溶液为酸性时,由于 SO_3^{2-} 离子也可在滴汞电极上被还原,故不适用。

氧的补偿深度 (compensation depth of oxygen) 海洋植物进行光合作用时产生氧,进行呼吸作用或生物碎屑氧化分解时,则消耗氧:



光合作用只在光合层内进行,其深度为0—80米,在80—200米范围内,由于光强减弱,生物已不能有效地进行生殖过程。200米以深以消耗氧的过程为主。

这样,海洋上层氧的饱和度(见饱和和偏差)可达120%,而在深层氧为不饱和。在这某一深度上溶解氧的生产量恰好等于其消耗量,这就是氧的补偿深度。

氧的溶解度方程 (equation for solubility of oxygen) 氧在水中的溶解度遵守亨利定律

$$C = 10^4 \alpha \cdot p$$

其中 C 是氧在水中的浓度,单位为毫升/升。 α 是邦森系数, p 是气相与水相平衡时氧的分压。海洋含盐使得气体溶解度下降。温度升高也使气体溶解度下降。

1970年R.F.韦斯使用了几组最好的关于不同盐度、不同温度下海水溶解氧的实验测定数据,并利用精确的热力学方程,建立了海水中氧溶解度的方程。

现今在国际海洋学表第二卷中的氧饱和值就是根据这个方程得出的。

R.F.韦斯将温度 T 对氧的邦森系数影响的方程描述为

$$\ln \alpha = a_1 + a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2$$

式中 T 是绝对温度,而 a_1, a_2, a_3, \dots 为常数。同时, α 与盐度的关系式为

$$\ln \alpha = b_1 + b_2 S$$

其中 S 是海水盐度,将两关系式合在一起,得出: $\ln C = A_1 + A_2 (10^3 T^{-1})$

$$\begin{aligned} & + A_3 \ln(T \cdot 10^{-2}) \\ & + A_4 (T \cdot 10^{-2}) + S \\ & \times (B_1 + B_2 T \cdot 10^{-2} \\ & + B_3 T^2 \cdot 10^{-4}) \end{aligned}$$

$$A_1 = -173.4292, B_1 = -0.033096$$

$$A_2 = 249.6339, \quad B_2 = 0.014259$$

$$A_3 = 143.3483, \quad B_3 = -0.0017000$$

$$A_4 = -21.8492$$

这就是氧溶解度方程。

氧最小

(值)层 (oxygen minimum region)

海洋中一些水域的深处, 存在着一个溶解氧(含量)最小值的水层, 其深度一般为800—1000米(见图)含量为

0.1—0.5毫升/升, 甚至更小。

它的成因长期以来

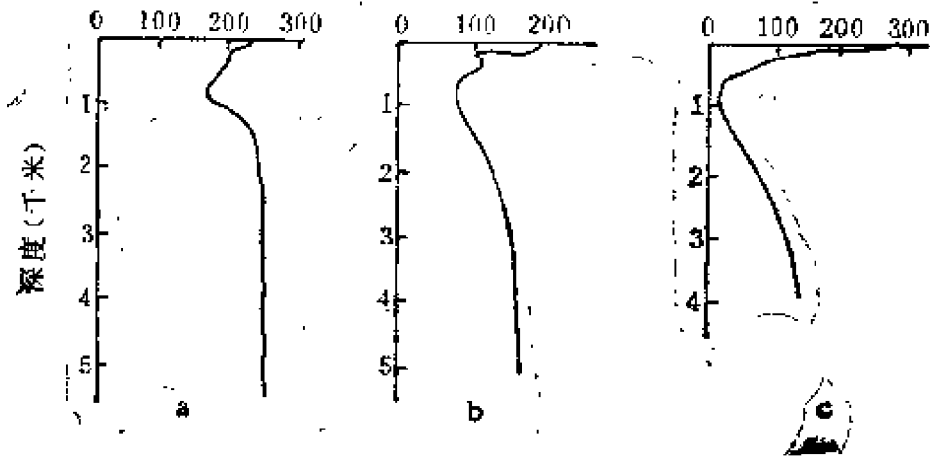
是海洋学家关注的问题之一, 至今方兴未艾。1938年H.U.斯维尔德鲁普总结了前人的工作指出: 氧最小层是由于海洋动力学条件和生物化学过程综合作用而产生的。其中, 氧的生物化学消耗快慢的垂直分布和有机物含量的垂直分布起着主导作用。

氧循环 (oxygen cycle) 氧作为维持生命过程的一种基本要素, 它在呼吸等氧化过程中被耗用, 但在光合等作用中也不断地得到补充。

世界大洋中的溶解氧(见溶解氧), 大部分是由大气通过空-海界面进入的。其交换的速率相当慢。这种溶解氧的浓度习惯上用温克勒尔法(见温克勒尔法)测定。此浓度受溶解度系数(见气体的溶解度)所控制, 后者是温度、压力和盐度的函数。因此, 海洋中氧的含量随季节和地理位置而发生变化。

混合和边界层上的扩散作用都有助于上述交换过程。一般而论, 由于风和其他海洋过程的充分混合作用, 在海洋的表面存在一个溶解氧浓度最大而且相当均匀的水层。但来自深层的上升流也

氧(微摩尔/千克)



溶解氧的垂直分布

a——东北大西洋 (29.5°N, 56.5°W) b——印度洋 (13°S, 75°E) c——东北太平洋 (38.0°N, 124.8°W)

能使表层出现氧不饱的现象。紧靠表层之下直至约80米深的真光层, 其阳光充足, 有利于浮游生物的光合过程。由此过程能供给海水以大量的氧, 因而表层的氧也会失散于大气中, 此外氧也可能由于动物的呼吸和细菌对有机物质的分解作用而被消耗。

一般来说, 海水中氧的浓度在100米深处多少要发生变化(变化4—6%)。在此深度以下到温跃层氧含量通常逐渐减少, 这主要是由于海洋有机物质的氧化所造成的, 在北纬20°到南纬20°左右这部分大洋区, 约在400—1000米深之间达到最小值。低于此深度时氧含量通常随深度呈直线增加, 这种增加主要是由于海洋循环过程所造成, 在这种过程中, 通过新的富氧水的侵入, 氧有不断被全面更新的倾向。但多数深层大洋区的溶解氧是非常贫乏的。有些区域氧被完全消耗殆尽。这叫缺氧区。在元素氧短缺的海区, 有机物质和无机物质的氧化仍可进行, 此时所用的氧化剂为硝酸盐, 硫酸盐以及(可能还有)碳酸盐。

氩 (argon) 惰性气体元素之一, 符号Ar (或A), 原子序数180。每100升空气约含氩934毫升, 是稀有气体在大气中含量最多的一个。氩在海水中的溶解度随水温 and 盐度的增加而减少, 1千克盐度为35的海水约溶解9—17毫微摩尔氩。氩在不同温度和盐度下的溶解度可由气体溶解度公式求得 (见气体溶

解度)。

海洋中氩的数据见表。表中概括出不同纬度范围的饱和偏差值 (见饱和偏差) 的平均值 (以百分数表示) 和标准偏差。总的看来, ①大洋中氩含量都接近饱和状态, 饱和偏差变动范围小 (—5.5—+4.2%) ; ②表层海水中氩的饱和度比深层海水为高; ③大西洋的氩饱和度比太平洋略高。

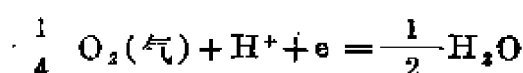
海 域	表层海水 (混合层)	深层海水 (水深大于100米)
大西洋 (0—20°N)	+2.0±2.2	+1.3±1.8
德雷克水道	+2.6±1.0	—0.3±3.3
南太平洋 (25°S—60°S)	—0.5±4.2	—1.5±1.3
赤道太平洋 (10°N—13°S)	+1.2±2.1	—2.0±1.6
北太平洋 (25°N—35°N)	—0.3±1.0	—3.9±1.6

缺氧水 (anoxic water) 世界大洋中有一部分海区, 水是缺氧的。例如黑海200米以下是缺氧的, 卡里亚科海沟和波罗的海哥得兰海渊是完全缺氧的。导致缺氧的原因有生物化学因素, 也有物理因素。当水交换受到限制, 供应溶解氧的速率不足以与传递有机碎屑 (氧化时消耗氧) 的速率相抗衡, 就出现缺氧水。在许多近代海洋沉积物中, 也可以找到类似的缺氧水。

在缺氧水中, 细菌利用其他的氧化剂氧化有机物, 首先是 NO_3^- 、 NO_2^- , 其次是 SO_4^{2-} 。后者被还原为 S^{2-} , 降低了海水的氧化还原电位。因此许多元素被还原为较低的氧化态。例如在有氧水中四价Mn占优势, 而在缺氧水中, 主要

是二价Mn。

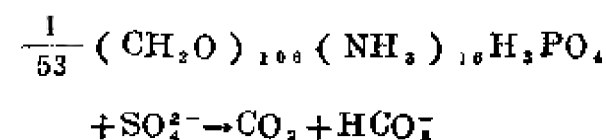
在有氧水中, 氧化还原电位由下式控制

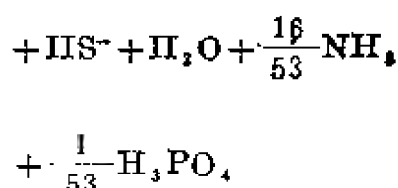


在海水与大气处于平衡的条件下, $\text{pE} = 12.5$ (见 pE)。

在缺氧条件下, 氧化还原电位由下式控制此时 $\text{pE} = -4.2$ 。此值可用于判断缺氧水中元素的存在形式。

缺氧水水化学的另一特点是二氧化碳含量高、碱度 (见碱度) 大。在细菌作用下, 有机物与 SO_4^{2-} 反应:





ΣCO_2 可高达 60 毫摩尔分子/千克, 大约为正常海水的 20—30 倍。 $p\text{CO}_2$ 可高达 2000×10^{-6} 大气压, 为正常海水的 6—7 倍。碱度也可超过正常海水 30 多倍。

造水比 (performane ratio)

见蒸馏法

特性吸附 (specific adsorption)

见吸附作用

特殊相互作用理论 (specific interaction theory) 1922 年 J. N. 布隆斯蒂德提出的溶液中离子相互作用的一个原理。认为在中等浓度的电解质溶液中, 各组分的性质主要受带相反电荷的离子间相互作用的影响, 带相同电荷的离子由于彼此不能靠得很近, 没有带相反电荷离子的影响那样显著。

1935 年 F. A. 古根海姆用这个原理得出一个电解质溶液中溶质活度系数 γ 的计算方程:

$$\log \gamma = \frac{-|Z_+ Z_-| A I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} + \nu_{\pm} b_m$$

式中 Z 为离子的电荷, I 是离子强度, A 是与温度和压力有关的常数, ν_{\pm} 是阳离子和阴离子化学计量系数 ν_1 和 ν_2 的调和中项即:

$$\nu_{\pm} = 0.5 (\nu_1^{-1} + \nu_2^{-1})$$

例如 Na_2SO_4 ($\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$) 的 ν_{\pm} 值为 $4/3$ 。 m 是溶质的重量摩尔浓度, b 是描述阳离子和阴离子之间相互作用的参数。

显然, 此理论假定平均活度系数由两部分组成, 一部分与远程静电相互作用相联系, 用推广的德拜-许克尔公式 (见德拜-许克尔理论) 来描述, 另一部分即 $\gamma_{\pm m}$ 与近程相互作用有关, 它表征了近程范围内离子之间的特殊相互作用。故此理论称为特殊相互作用理论。又因此理论系由布隆斯蒂德和古根海姆提出和完善的, 故又称为布隆斯蒂德-古根海姆理论。上述活度系数的公式叫作布隆斯蒂德-古根海姆方程。

1973 和 1974 年 M. 惠特菲尔德将此理论用于海水体系, 计算了海水主要组分的活度系数和海水的渗透系数, 并提出了海水主要组分的化学模型, 与 R. M. 加勒尔斯和 M. E. 汤普森的海水化学模型 (见海水化学模型) 相近, 后者是根据离子缔合概念提出来的。

特殊相互作用模型 (specific interaction model)

见特殊相互作用理论

牺牲阳极法 (galvanic anode method)

亦称护屏保护。是一种自生电流阴极保护法 (见阴极保护)。将电势较低的金属或合金材料作为阳极 (即牺牲阳极) 连接在被保护的金属设备或构筑物上, 共处于周围的电解质溶液中, 构成宏观的自发电池。由于牺牲阳极的自身腐蚀, 使得作为阴极的被保护物体减轻或基本上停止腐蚀。牺牲阳极法的优点是不需要设备投资和附属装置; 安装施工简单; 维修管理方便。其缺点是保护电流密度和保护电势 (见阴极保护) 不便调节; 长期保护所使用的阳极比较笨重; 对永久性设施的保护需要定期补充和更换阳极。因此, 牺牲阳极法适用于无电源和移动式的金属设备, 如海底管道、浮筒贮罐、电缆索具、单点系泊和船舶舰艇等。用于小型

分散设备或与涂漆相配合进行联合保护, 本法更为经济适宜。对于海洋环境

中的钢铁构筑物, 常用的牺牲阳极材料及其性能列于表中。

各种牺牲阳极材料及其性能

阳极材料	比重 (公斤/ 分米 ³)	开路电势 (伏) ⁽¹⁾	有效电压 (伏) ⁽²⁾	理论电量 (安·时/ 千克)	有效电量 (安·时/ 千克)	电流效率 (%)	实际消耗 率(千克 /安·年)
Mg	1.74	-1.6	0.7	2200	1100	50	8.0
Mg-Al-Zn-Mn	1.84	-1.55	0.65	2210	1220	55	7.2
—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	7.2	-1.05	0.20	820	740	90	11.8
Zn-Al	7.1	-1.04	0.18	820	780	95	11.1
Zn-Sn	7.1	-1.05	0.19	820	780	95	11.1
Zn-Mn-Al	7.1	-1.05	0.20	820	740	90	11.7
Zn-Al-Cd	7.1	-1.05	0.20	820	804	98	10.7
—	—	—	—	—	—	—	—
Al-Zn	2.9	-0.96	0.15	2880	2300	80	3.8
Al-Zn-In	2.8	-1.10	0.25	2930	2000	70	4.3
Al-Zn-In-Sn	2.8	-1.10	0.25	2880	>2340	>80	<3.8
Al-Zn-Mg	3.0	-1.03	0.13	2700	1890	70	4.6
Al-Zn-Hg	2.8	-1.10	0.25	2970	2830	95	3.0
Al-Zn-Sn	2.9	-1.10	0.25	2880	2450	85	3.5

(1) 相对于饱和甘汞电极

(2) 相对于海水中钢铁构筑物的最小保护电势(见阴极保护)

透明度 (transparency) 表示海水能见程度的一个量, 它随水中悬浮颗粒的数目、大小和性质而变化, 也随光照的性质和强度而变化。最早测定透明度的方法是采用透明度板, 这是一块直径30厘米左右的白色圆板, 把它往下放到海洋中, 记录看不见它的深度。在近岸水中, 此深度在5—15米之间变化。在岸外, 此深度通常为45—60米。看不见透明度板的一个最大深度为66米, 在马尾藻海。

复合膜 (composite mem-

brane) 反渗透海水淡化(见反渗透法)所用的一类半透膜, 由两层(甚至三层)极薄的膜层复合而成, 下层为力学性能较好的高多孔性基底, 起支持膜作用, 称支撑层, 上层为具有除盐和透水性的功能性膜层, 称脱盐层。两种膜层分别制备, 可根据不同要求选择最佳成膜材料和制膜条件。脱盐层能制得极薄(1000Å以下)而且致密, 因而具有很高的脱盐率和透水率, 还可合成高度交联结构的脱盐层, 改进膜的抗化学侵蚀、耐热性和抗压实性, 是一类最有希望实用化的反渗透膜。

复合膜的制法一般是先制得支撑膜，然后在其表面复合脱盐层，具体方法有浸涂法、机械复合法、等离子体聚合法、原地聚合法和界面缩聚法，以及支撑层表面化学处理法等。目前已有若干种复合膜获得实用，如三醋酸纤维素复合膜（以硝酸纤维素-二醋酸纤维素为支撑层），聚脲复合膜、呋喃树脂复合膜和聚酰胺复合膜（以聚砜为支撑层）等。

α 射线 (α -ray) α 射线是从一

些放射性核素中放出来的带正电荷的粒子流，这种粒子叫做 α 粒子，它是氦的原子核，带的正电荷量为电子的两倍，质量近似等于质子质量的四倍。 α 射线的电离能力很大，但其贯穿能力较小，在空气中一般在3—8厘米的射程内即被吸收。因此，防护 α 射线的外照射是比较简易的，但切忌 α 放射性核素进入体内。

α 射线在各种物质中的贯穿能力见下表。

α 射线在物质中的射程表 (单位: 厘米)

物 质 \ 能量(百万电子伏特)	0.5	2.0	5.0	10.0
空 气	0.33	1.2	3.5	10.6
铝	0.00018	0.0003	0.0019	0.0055
铅	0.00011	0.0004	0.0012	0.0032

β 射线 (β -ray) 从一些放射性核素中放射出的电子流或正电子流，通常称为 β 射线（或 β 粒子）。放射电子时称为 β^- 射线；放射正电子时称为 β^+ 射线。 β 射线与物质作用时的穿透本领比 α 射线强得多。在空气中一般可穿过几

米至十几米才被吸收。 β 射线在各种物质中的贯穿能力见下表。

使用具有 β 射线的放射性核素时，需要同时考虑内、外照射的问题，采取适当的防护措施。

β 射线在物质中的射程表 (单位: 厘米)

物 质 \ 能量(百万电子伏特)	0.05	0.51	5.1	51
空 气	3.9	155	2200	15000
水	0.0047	0.18	2.6	19
铝	0.0025	0.085	1.15	7.8
铅	0.001	0.031	0.33	1.25

γ射线 (γ-ray) 是波长极短 (通常指 10^{-8} 厘米以下) 的电磁波。原子核从能量较高的状态跃迁到能量较低的状态时, 常放出γ射线。此外, 在带电粒子的韧致辐射、基本粒子的湮没以及原子核的衰变等过程中, 都能产生γ射线。各种放射性核素所放射的γ射线

具有几千电子伏特至几百万电子伏特的能量。各种放射性核素所放出的γ射线, 都具有明确的能量。即能量相当于核中能级之间的能量转换。

γ射线具有极大的穿透本领。过量的照射会危害人体健康, 因此, 对γ射线的防护是很重要的。

γ射线在各种物质中的穿透能力见下表。

使γ射线减弱一半所需的物质厚度表 (厘米)

物 质 能量(百万 电子伏特)	空 气	水	铝或混凝土	铁	铅
0.2		5.1	2.1	0.66	0.138
0.5	6300	7.8	3.0	1.11	0.42
1.0	9200	10.2	4.5	1.56	0.9
1.5		12.0	5.1	1.74	1.2
2.0	14700	14.4	5.7	2.10	1.35
2.5		16.5	6.9	2.22	1.47
3.0		18.3	7.8	2.31	1.47
4.0		21.0	8.4	2.55	1.47
5.0		23.1	9.9	2.88	1.47

γ射线与物质的作用比α射线和β射线与物质的作用复杂得多。带电粒子在物质中经过时, 每个粒子的能量逐渐减少。由于γ射线是由一个一个光子组成的光子流, 它通过物质时, 光子的速度是不变的, 而是光子的数目逐渐减少。γ射线的光子数目是按照下式公式减少的:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

其中 $e=2.718$; x 是通过的物质厚度(厘米); μ 是吸收系数; I_0 是γ射线的起始强度, 也就是原来所有的光子数; I 是通过厚为 x 厘米的某物质后的γ射线强度, 也就是剩下的光子数。所以对于γ

射线, 说它有多大的射程的意义是不确切的; 而应该说, 它穿过多厚的物质, 强度减弱了多少。由此可知, γ射线在物质中的穿透力比α射线和β射线强得多, 它要比β射线大50—100倍, 比α射线大10000倍。

X射线荧光分析 (x-ray fluorescence analysis) 当某些物质被某种能量较高的光线, 例如紫外光照射后, 这种物质会立即发射出各种颜色及不同强度的可见光。但当入射线停止照射时, 这种光线也立即消失, 此种光线称做荧光。物质发荧光时, 所辐射的能

量小于从入射光所吸收的能量。高速电子激发原子内层电子时就产生 x 射线,这是初级 x 射线。如以初级 x 射线作为激发手段,用来照射物质,则该物质会立即发出次级 x 射线,这就是 x 射线荧光。

利用 x 射线荧光进行分析的方法称为 x 射线荧光分析。由于产生的 x 射线荧光的波长是元素所特有的,因此可以把它用于定性分析,测定它的强度就能作定量分析。

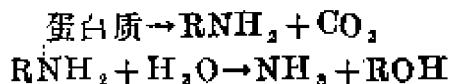
1980年高畑律明等人用 x 射线荧光法测定了无机磷。向试样加入三价铁盐溶液,调pH 6—7,磷与氢氧化铁絮凝物发生共沉淀,在微孔过滤器上收集此絮凝物,并测定 x 射线荧光强度。正磷酸盐-磷浓度(C_P)与其 x 射线荧光强度(I)之间的关系用下式描述:

$$I = I_0 + I_u(C_P)^n$$

式中 I_0 是磷浓度为零时 x 射线荧光强度, $I_u(C_P)$ 为单位磷浓度时 x 射线荧光强度, n 为指数。

这种方法可用于测定海水、浓盐水和苦卤中的磷浓度。

胺化作用 (amination) 在土壤、海洋或其他自然环境中,复杂的含氮有机物分解为简单的胺类化合物(或其衍生物)的过程。为含氮有机物矿化作用的初步阶段;胺基化合物再经成氮作用(氮化作用)而进一步分解为氮。例如蛋白质在蛋白酶等的作用下能分解为胺类,进一步水解则生成氨:



胶体 (colloid)

见胶体溶液

胶体化学 (colloidal chemistry)

见胶体溶液

胶体状态 (colloidal state)

物质在分散介质(参见分散体系)中分散成线性大小为 10^{-5} — 10^{-7} 厘米的状态。

胶体吸附浮选技术 (adsorbing colloid flotation technique) 富集分离痕量元素的一种方法。海水样品中被测元素在适宜的pH值下加入捕集剂形成胶体沉淀,然后在某种表面活性剂的存在条件下,让惰性气体(N_2 等)以低流速经过一个气体分配器,连续以小气泡形式通入溶液中,使溶液成为捕集剂-表面活性剂-惰性气体体系。表面活性剂与被分离的组分一起被气泡带至液面,达到胶体吸附分离目的。该方法能定量分离海水中纳微克量级物质,如钼、铀、镅、铜、铬、镉、铅、砷等,回收率为95%以上。下表列出此法若干例用于海水分析。

捕集剂	表面活性剂	气体和通入时间	分离元素
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	十二烷基磷酸钠	空气5分钟	钼(VI)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	油酸钠	H_2 1分钟	砷
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	十二烷基磷酸钠	空气	铜、镅
$\text{Al}(\text{OH})_3$	油酸钠	氢气1分钟	铬、铀、钴、镍、铜、镅、铅、镉

胶体溶液 (colloidal solution)

一种或几种物质分散在另一种物质中叫分散体系。被分散的物质叫分散相,而另一种物质叫分散介质。胶体的含义就是高度分散的体系,分散相颗粒更大者叫粗分散体系,颗粒更小者为分子分散体系。胶体(10^{-5} — 10^{-7} 厘米大小的颗粒)的特点就是界面,面积很大,胶体

的许多性质都与此有关。

固体分散在液体中的分散体系叫溶胶或胶体溶液。研究胶体溶液特殊性质的学科叫胶体化学。它是物理化学一个分学科。

海水中悬浮着大量的胶体颗粒，其中有的是通过河川径流或风力输送而进入海洋的陆源颗粒，有无机的，也有有机的。海洋中也有由生物或纯无机沉淀作用自生的悬浮胶体，其中包括细菌、活体微型浮游生物，粪粒以及方解石和 BaSO_4 等。在河口或红海海底热盐水区形成的金属水合氧化物属于自生的悬浮胶体。此外由水下喷出也能产生胶体。

生物胶体一般是亲水的，即其表面或官能团有润湿或水合的倾向。而疏水胶体则主要是非生物胶体。

胶体在海水中悬浮的时间很长，它的表面积又很大，足以使其能进行各种反应，这些反应对颗粒本身及其周围水环境都有影响。

胶粒 (colloidal particle)

溶胶（见憎液溶胶）中由于分散相与分散介质（见分散体系）之间有相界面存在，以及在此界面上，由于分散相、分散介质以及起稳定作用的电解质之间的相互作用使其分散相颗粒具有复杂的结构。以 AgI 的水溶胶为例，若稳定剂是 KI ，则其结构可表示如下：



胶核

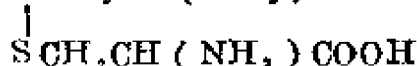
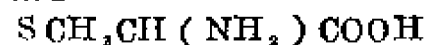
胶粒

胶团

此处 AgI 形成胶核， m 表示胶核中所含 AgI 的分子数，通常是一个很大的数值（约在 10^3 左右）由于溶液中有 KI 存在， I^- 在胶核表面上优先吸附。 n 表示胶核所吸附的 I^- 离子数，因此胶核带负电（ n 的数值比 m 的数值要小得多）。溶液中的 K^+ 又可以部分地吸附在周围，

（ $n-x$ ）为吸附层中的相反电荷离子数（此处为 K^+ ）， x 是扩散层中的反号离子数。胶核连同吸附在其上的离子，包括吸附层中的相反电荷离子，称为胶粒。胶粒连同周围介质中的相反电荷离子构成胶团。由于离子的溶剂化，因此胶粒也是溶剂化的。在溶胶中胶粒是独立运动单位。通常所说溶胶带正电或负电系指胶粒而言，整个胶团总是电中性的。胶团没有固定的直径和质量，同一种溶胶的 m 值也不是一个固定的数值。不同溶胶的胶团可有各种不同的形状。在讨论溶胶特性时除注意其高度分散性外，还应该注意结构上的这种复杂性。

胱氨酸 (cystine)



又称双硫丙氨酸。一种具二硫键的含硫氨基酸。 L -胱氨酸为无色片状或棱柱形晶体。熔点 $258-261^\circ\text{C}$ （分解）。溶于水、浓无机酸和碱的水溶液，不溶于乙醇。 $[\alpha]_D^{25} = -232^\circ$ （ 5N 盐酸）。加热脱羧生成 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。广泛存在于毛、发、骨、角中，可由蛋白质（如人发）水解、精制而得。为海洋生物中一种含量较低的氨基酸，也存在于海水、颗粒物和海洋沉积物中。

脂肪酸 (fatty acid) 羧基

（ $-\text{COOH}$ ）与脂肪烃基连接而成的酸。一般指一元羧酸。通式为 RCOOH 。按烃基的性质可分为（1）饱和脂肪酸：烃基中只含有单键，例如软脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ；（2）不饱和酸：烃基中含有不饱和键结构，如油酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。

脂肪酸为生物体的重要组分。约占海洋生物类脂总量的55—80%。广泛存

表 1 海洋环境中具有代表性的脂肪酸

脂 肪 酸	结 构 式	名 称
正链烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	软脂酸
支链烷酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14-甲基十五烷酸
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12-甲基十四烷酸
类异戊二烯酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_7-\text{CHCOOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	降植烷酸
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_7\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	植烷酸
单不饱和酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	油 酸
多不饱和酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_1(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	花生四烯酸
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	廿二碳-4,7,10, 13,16,19-六烯酸
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	廿碳-5,8,11,14, 17-五烯酸

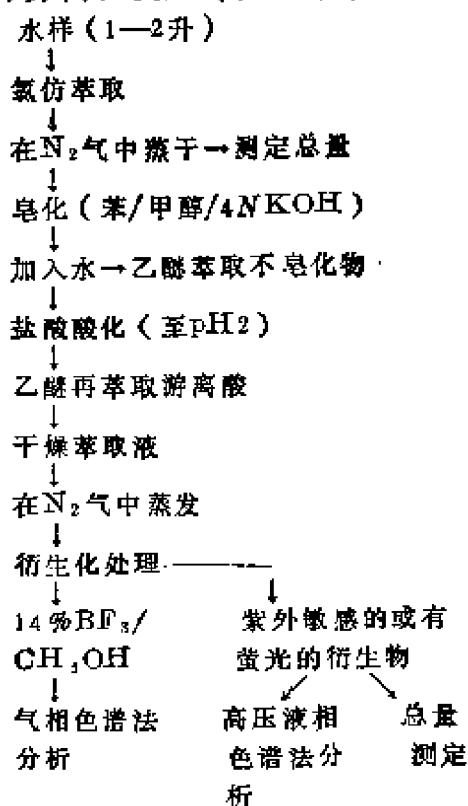
表 2 海洋环境中脂肪酸的平均浓度

样 品	脂 肪 酸
生 物	0.1—4.0%(重量)
表面微层	100微克/升
水 柱	5—80微克/升
沉 积 物	10—85微克/克

在于海洋生物、海洋沉积物和海水中。在生物体内主要以甘油酯、磷脂、蜡酯等形式存在。海洋环境中的饱和酸有正链

酸、支链酸、类异戊二烯酸；海洋生物中还含有特征的长链多不饱和酸和单不饱和酸（表 1）。海藻和细菌中的正链烷酸一般分布在 C_{12} — C_{20} 之间，有明显的偶碳优势，软脂酸含量较多。异酸和反异酸主要是细菌合成的。这些特征有助于区分海洋样品中脂肪酸的来源。海水中的溶解态脂肪酸大约占有有机物质总量的 1% 左右，其含量受生物蕴藏量、水的深度和离岸距离的影响很小，但在表面微层中的含量较高（表 2）；在颗粒物中有明显的富集现象。沉积中脂肪酸的含量与石油烃的形成有密切关系。

对海水样品中脂肪酸的分析, 通常须经溶剂萃取和其他处理步骤, 最后用色谱法作分离、测定 (如图)。



海水中脂肪酸的分析流程

能斯脱公式 (Nernst equation)

表示可逆电极反应: 氧化态 + $ne \rightleftharpoons$ 还原态的电极电势与溶液中离子活度、温度和压力关系的公式。其数学表达式为:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{还}}}{a_{\text{氧}}}$$

式中 φ 为电极电势, R 为气体常数, T 为绝对温度, n 为反应中电子转移数, F 为法拉第常数, a 为离子活度。 φ° 为氧化态和还原态离子活度均为 1 时的电极电势, 叫做标准电极电势。

电池的电动势与溶液浓度、温度、压力的关系亦可以用能斯脱公式表示。

展开 (development) 又称扩展、推进。在纸色谱法和薄层色谱法

中, 将一端点了样品的纸或薄层板浸入溶剂中后, 溶剂即由于毛细管作用而被吸到纸或薄层板上, 并不断前进, 同时带动样品中各组分以不同速度向前移动, 从而得到分离。这种过程称为展开, 所用的溶剂称为展开剂。展开有多种方式, 使溶剂自下向上运行的叫上行展开, 自上向下的是下行展开; 将样品点在方形的纸或薄层板的一角, 先沿一个方向展开, 然后转动 90° 后再沿另一方向展开的为双向展开。只沿一个方向展开, 俟展开剂移动到顶端后取出干燥, 然后再用同一溶剂或改用其他溶剂再次沿此方向展开的称为多次展开。薄层法中将点样处附近的吸附剂括去, 使溶剂只能通过样品点附近的较窄部分前进展开, 因而溶剂前缘呈弧形的展开方法称为径向展开。

弱电解质 (weak electrolyte)

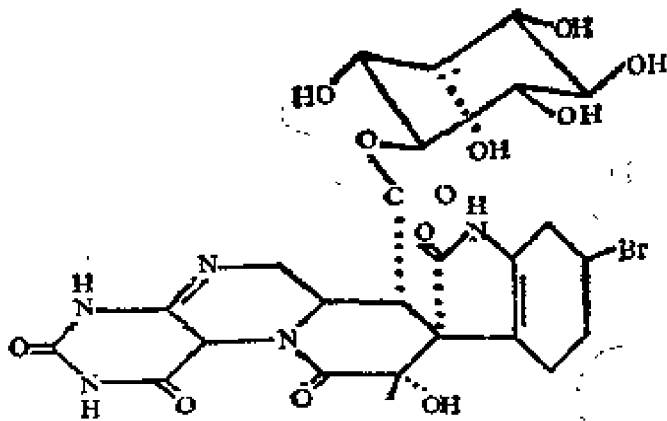
见电解质

弱放射性 (weak radioactivity) 从可测出至 0.1 毫居里/升范围的放射性活度称为弱放射性。

在海洋放射化学研究中使用的放射性元素 (或核素), 除用作放射源及中子源等为强放射性外, 作为示踪剂应用来说, 一般均属于弱放射性。

在使用放射性核素或放射性废物的处理中, 在一些书刊中还可见到“低水平”放射性这一用语, 实际上, 它是与高水平放射性相对应, 意即指放射性的水平较低, 一般用以指微居里级的放射性示踪剂或放射性废物。

骏河毒素 (surugatoxin) 从日本富士市骏河湾日本东风螺 (*Babylonia japonica*) 中分离的一种毒素。



分子式 $C_{25}H_{38}N_5O_{12}Br \cdot 7H_2O$ 。无色棱形结晶。熔点 $>300^\circ C$ 。不溶于氯仿和乙醚。对热对碱均不稳定。其中毒症状包括视觉破坏、口唇麻痹、口渴、语言混乱和消化力减低等。死亡率较低。药理学上显示很强的抗胆碱活性。日本东风螺为食用性贝类。毒素系外因性，由生息在该海区海泥中的一种革兰氏阳性细菌所产生，而后者乃由纸浆工厂污染而偶然增殖起来。

预成营养盐 (preformed nutrients) 1963年A.C. 雷德菲尔德等人提出，海水中存在的营养盐（见营养盐）可以分成两部分：（1）氧化来源的（或氧化性的）营养盐，是由有机物在深层水中遭到氧化分解而产生的；（2）预成营养盐就是水由海面沉降之前预先就形成了的营养盐。他们注意到，在深层水中，有机物在细菌的作用下遭到分解时，表观耗氧量（见表观耗氧量）与释放出来的营养盐数量之间有确定的关系（见营养盐的再生），于是根据表观耗氧量就可以求出氧化性营养盐的量，再由无机营养盐的总量与氧化性营养盐的量之差就可以得出预成营养盐的浓度。

实际上，氧化性营养盐与预成营养

盐并无本质的差别。

预成营养盐具有保守性质。因此杉浦不用预成营养盐和氧化性营养盐的概念，而代之以保守性营养盐和非保守性营养盐这样的术语。认为前者由水温和氧度来决定，而后者易受光合作用和有机物氧化分解过程的影响。

氧化性营养盐是生物活动影响海水组成的一个尺度。

通气差电池 (differential

aeration cell) 电解质溶液中的溶解气体浓度不均匀，可能造成金属材料电势分布不均匀，由此形成的腐蚀电池（见腐蚀电池）称为通气差电池。由于通气差电池所引起的电化学腐蚀（见电化学腐蚀）称为通气差腐蚀。在海洋环境中的金属腐蚀主要属于氧去极化（见去极化剂）类型。当金属构筑物周围海水中的溶解氧浓度不同时，就会形成氧浓差电池。通气较好、溶解氧浓度较高的部位往往成为阴极区；通气较差、溶解氧浓度较低的部位则往往成为阳极区。单纯氧浓度差电池的阴极区和阳极区具有相近的腐蚀速率（见腐蚀速率）。由于自催化作用（见小孔腐蚀）或金属钝化（见金属钝化）往往使处于活化状态的阳极部位的腐蚀速率要比阴极部位严重得多。搅拌和通气能减少电解质溶液中氧浓度的差异，有助于消除和减少通气差电池。设计和施工中，应尽量杜绝和减少造成通气差异的几何因素。在适当情况下进行脱气（见脱气）能够有效地防止和减轻设备腐蚀。

通量 (flux) 在海洋化学上，通量常指单位时间内流过单位面积的物质质量。

液体海藻提取物 (liquid seaweed extracts)

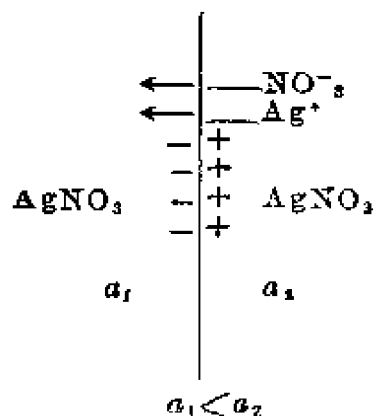
一种海藻制品。将海藻如泡叶藻、狭叶海带、极北海带、锯缘墨角藻或马尾藻等，用水或碳酸钠溶液在加压加热下溶解制得。固体含量一般调节在8%左右，加有防腐剂，有些产品还添入各种钾盐、磷盐和氮盐。或者进一步干燥制成固体粉末。主要用途是作为农作物肥料，可增加产量、改善种子发芽、增强作物对昆虫、真菌和霜冻抵抗力、提高作物对土壤无机成分的吸收能力，以及降低土壤肥力损失等作用。英国的《Marinure》、《SM-3》和《Trident》以及挪威的《Algifert》等海藻产品均属此类制品。

液相色谱法 (liquid chromatography) 用液体作为流动相的色谱法。系利用混合物中各组分与固定相及流动相之间的分子间相互作用力(分配、吸附、离子交换、分子排阻等)大小的差别而达到分离，可分为分配色谱法、吸附色谱法、离子交换色谱法和排阻色谱法等。根据固定相的形式，又可分为柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法等。

此类方法一般不需特殊设备，除低沸点组分外，适用于各种有机和无机组分，包括热稳定性差、高分子和离子型等化合物的分离、分析。在海水分析和海洋沉积物的化学研究中，广泛用于有机组分和某些金属离子的分离测定。其原理也可用于海水化学资源的提取方面。能够分离较大的样品量，但耗时较多。

液接电势 (liquid junction potential) 亦称扩散电势。在两个组成

或浓度不同的电解质溶液相接触的界面间所存在的电势差。如图所示，设有浓度(a)不同的 AgNO_3 溶液相接触。由



于界面两侧存在浓度梯度，所以溶质将由浓度大的一侧向浓度小的一侧扩散。但由于两种离子的性质不同，所以它们在同一条件下的运动速度也不同。在上述情况下， Ag^+ 的扩散速度要比 NO_3^- 离子小些。因此在一定时间间隔内通过界面的 NO_3^- 要比 Ag^+ 多，于是在界面两侧便形成了双电层。形成双电层后，静电作用对 NO_3^- 离子通过界面产生一定的阻碍，于是 NO_3^- 通过界面的速度有所降低。相反，此双电层的电势差使 Ag^+ 通过界面的速度增大。最后达到一个稳定状态， Ag^+ 和 NO_3^- 以相同的速度通过界面，在界面上存在的与这个稳定状态相对应的稳定电势差就是液接电位。

两个溶液中所含电解质不相同，但有一共同离子，例如 AgNO_3 和 HNO_3 ，或者两溶液中所含电解质不同，而且浓度也不同，当它们相接触时，也同样在界面间建立起一定的液接电势。

液接电势是难以准确计算和测量的。而在实际测量(例如海水分析)中又常常需要让两种不同溶液相接触，因此不得不设法使液接电势减少到可忽

略不计的地步。最常用的方法就是在两溶液之间连接上一个盐桥(见盐桥)。

深海环境 (deep sea environment) 深海区是世界上最大的一个环境区。地球表面的71%被海洋所覆盖,而几乎94%的洋底和86%的洋区其深度超过2000米。一般来说,超过2000米深,其物理环境条件是恒定不变的。在海洋中温度的变化普遍是小的;从北纬50°到南纬58°最大变化范围仅为0.6—3.6℃。在任何一个地理位置上,都能看到微小的季节性温度变化;由于紧靠海底的水稍暖些,超过2000米深处的海水温度会有稍大的变化。深海环境的平均盐度为 34.9 ± 0.2 ,而且盐度的季节性变化很小。深海环境的含氧量高而恒定,在2000—4000米之间,含氧量的范围为6.30—6.34毫升/升。深海环境的光线仅由那些发光生物所产生,因为照射到洋面上的光线仅能穿透很短的距离。尽管由宇宙线所照成的辐射可被表面水体所吸收,并不能影响深海生物的突变率,因为在海洋沉积物中发现有放射性元素。某些放射性元素,如钷的含量较高,可能影响深海生物的进化速率。大部分海底被柔软的由浮游生物体的残骸和红粘土所组成的细粒淤泥所覆盖。这种淤泥是由占优势的浮游生物,像放射虫、有孔虫、球房虫、翼足类或硅藻所组成。深海沉积物主要是从远洋沉积物衍生而来,也有些起源于大陆物质。深海环境唯一的特点是那里的流体静压很大。大部分深海动物生活在2000—6000米之间,因此受到200到600大气压的压力。在更深处,那里有一些分散的动物区系,压力超过1000大气压。

混合物模型 (mixture model)

见水的结构

渗透 (osmosis) 纯水(或淡水)

与海水被半透膜(见半透膜)隔开时,纯水通过半透膜进入海水中使其变淡的现象。纯水穿过膜而流动恰如对它施加了压力一样。引起这种流动的有效驱动力称为渗透压。渗透压的数值与膜的特性,水温 and 溶液的盐度有关。

海水的渗透压 $p(0^\circ)$ 与冰点(t_0)之间的关系是:

$$p(0^\circ) = -12.08t_0$$

式中 $p(0^\circ)$ 为0℃时的渗透压。

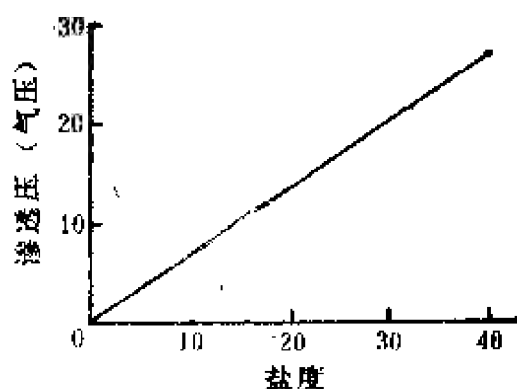
渗透压随温度的变化,可用下式计算:

$$p(t) = p(0^\circ) \times \left(\frac{273+t}{273} \right)$$

渗透压 p 与温度 t ,盐度 Cl 之间的关系为

$$p = (1.240 + 0.00454t) Cl$$

渗透压随盐度增加而直线增加,如图。



海水的渗透压与盐度的关系

世界大洋水的盐度对生活在其间的生物是极其重要的。海水使生物易于飘浮,但生物也有生理学问题,因为许多海洋生物体液中的盐含量,与周围海洋环境中的含盐量之间存在差别。

生物膜为选择性透过膜(或半透膜),水与某些离子和分子通过膜时由盐的低浓度区向高浓度区流动。大洋鱼类中血液和体液的盐含量约为大洋水盐度的30—50%。因此,由于渗透作用,它们收容的盐分比其需要的要多。此问题由于肾的功能而得到解决,由肾排出的小量尿中含有极高浓度的盐分。

在鲨鱼和鳐鱼等鱼类中,血液和海水中的盐含量大致相同。许多无脊椎动物(例如海绵、水母、棘皮动物、海葵等)的情况也如此,它们的胃腔直接与海水相通。

淡水鱼的血液和体液中的盐浓度高于周围的水。因此,这种鱼的肾排出大量含盐分尽可能低的尿以保持其体内的盐含量。

渗透压 (osmotic pressure)

见渗透

渗透系数 (osmotic coefficient) 活度系数(见活度系数)是衡量实际溶液非理想性的一个尺度,用它表示溶质在实际溶液和理想溶液中的差别是合适的。但讨论溶剂时,则往往不很显著。例如25℃时2M的KCl溶液中,KCl的活度系数 $\gamma_{\text{KCl}}=0.614$,水的活度 $a_{\text{H}_2\text{O}}=0.9364$,水的摩尔分数 $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.9328$,所以水的活度系数 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}=1.004$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 与1偏差并不大。据此N.布耶伦建议用渗透系数 g 代替溶剂的活度系数 γ_i 来表示溶剂的非理想程度。 g 的定义是:

$$\mu_w = \mu_0 + gRT \ln x_w$$

显然 $x_w \rightarrow 1$ 时,则 $g \rightarrow 1$ 。 g 有时叫合理渗透系数。它与 γ_w 的关系是:

$$g = \frac{\ln \gamma_w + \ln x_w}{\ln x_w}$$

利用海水的渗透系数可以计算其沸点、冰点、渗透压和蒸汽压,所以它对

渗透压调节和闪急蒸发等过程极为重要。

渔业水域 (fishery watershed) 指鱼虾类的产卵场、索饵场、越冬场、洄游通道和鱼虾贝藻类的养殖场。

渔业水域是与海洋污染有密切关系的海洋环境的重要组成部分。

密度 (Density) 海水密度是单位体积海水中物质的质量。它是物理海洋学的基本要素之一,也是海洋化学上的一个重要状态参数。

海水的密度与温度、盐度和压力有关,一般用 $\rho_{s,t,p}$ 表示盐度为 S ,温度为 t 和压力为 P 时的密度。

海水的密度稍大于1,将其减去1,再将小数点向后移三位,即得条件密度:

$$\sigma_{s,t,p} = (\rho_{s,t,p} - 1) \times 1000$$

例如密度为1.02415时,条件密度就是24.15。在所采集的环境下,海水的密度叫现场密度。1大气压 $t^\circ\text{C}$ 时的值用 σ_t 表示,0℃时的值,以 σ_0 表示,按M.克努森的意见,它与氯度(Cl)的关系是

$$\sigma_t = -0.069 + 1.4708Cl - 1.57 \times 10^{-3}Cl^2 + 3.98 \times 10^{-6}Cl^3$$

计算任意温度下密度的公式为:

$$\sigma_t = \sum_i + (\sigma_0 - \sum_0) [1 - A_i + B_i t (\sigma_0 + \sum_0)]$$

$$\sum_i = - \frac{(T - 3.98)^2 (T + 283)}{503.570 (T + 67.26)}$$

$$\sum_0 = -0.1324$$

$$A_i = T (4.7867) - 0.098185T + 0.0010843T^2 \times 10^{-3}$$

$$B_i = T (18.030 - 0.8164T + 0.01667T^2) \times 10^{-6}$$

这就是克努森1大气压下海水状态方程式。

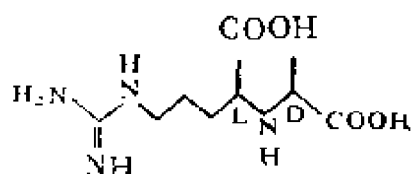
固态冰的密度小于液态水密度, 这是一种反常的性质。这种反常的性质对地球上生命的维持和发展是至关重要的。假如情况正好相反, 不难想像, 冰将沉到海底, 世界大洋将大部份变成冰。

章鱼毒素 (cephalotoxin)

从章鱼 (*octopus vulgaris*, *O. macropus*)、扇香蛸 (*Eledone moschata*) 和商乌贼 (*sepia officinalis*) 等软体动物后部唾液腺分泌物中分离的一种毒素。结构尚未确定, 属于蛋白质类, 化学组成依生物种类而异。对热不稳定。溶于丙酮。具神经毒性, 对甲壳动物显示强烈的麻痹活性和呼吸障碍。对实验兔十二指肠有增加收缩幅度的作用。毒素本身为该类生物捕食小动物时的一种麻痹性进攻物质。

章鱼胺 (octopamine) 一种伯胺。有毒。发现于章鱼 (*octopus vulgaris*) 的后部唾液腺, 每克腺组织的含量可达1毫克。由于在章鱼的神经组织中大约含有10微克/克, 因此该物质可能具有神经传导物质的作用。

章鱼碱 (octopine) 又称章鱼肉碱。一种氨基酸。分子式 $C_8H_{14}N_2O_4$ 。熔点 $261-264^\circ\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} +20.94^\circ$ 。



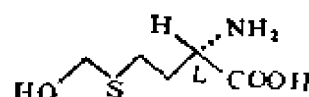
(水)。易溶于热水; 在乙醇和乙醚中不溶。存在于章鱼 (*Octopus vulgaris*)、莱氏拟乌贼 (*sepioteuthis lessoniana*) 和某些种甲壳类肌肉中。

盖斯定律 (Hess law) 亦称

赫斯定律, 俄国化学家格依盖斯提出的一热化学基本定律。即反应的热效应只与起始状态和终了状态有关, 而与变化途径无关。盖斯定律只对等容过程或等压过程 (且只作膨胀功) 才完全正确。

盖斯于1840年根据实验事实提出此定律, 在热力学第一定律建立之后, 又有了理论根据。因为焓 (H) 和内能 (u) 都是状态函数, 故 ΔH (即 Q_p) 和 Δu (即 Q_v) 只由始、终态决定。

S-羟甲基高半胱氨酸 (s-hydroxymethyl homocysteine) 一种藻类



含硫氨基酸。分子式 $C_5H_{11}NO_3S$ 。熔点 $238-239^\circ\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} -73^\circ$ (水)、 -31°C (6N HCl)。 pK' 2.0, 9.1 和 11.4。从角叉菜 (*Chondria ocellatus*) 分离得到。

羟基乙酸 (glycollic acid)

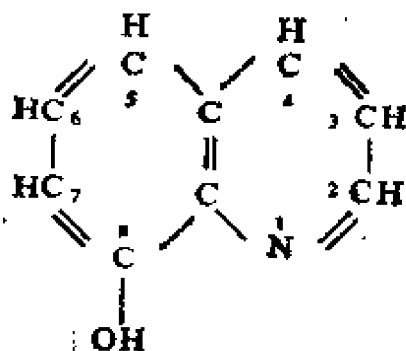
$CH_2(OH)COOH$ 又称羟基醋酸或乙醇酸。最简单的醇酸。无色针状或片状晶体。比重 1.49 ($25/4^\circ$)。沸点 100° (分解)。溶于水、乙醇、乙酸乙酯; 微溶于乙醚, 难溶于烃类。能生成盐、酯、酰胺和缩醛。为海水中的微量有机组分, 平均浓度为10微克/升。是藻类细胞释出的一种代谢中间物。

羟基络合物 (hydroxo complexes) 由金属离子和若干个羟基 (OH^-) 结合而成的一种络合物。如羟基数目与金属离子的电荷数相等, 则此络合物为中性, 否则生成带正电或带负

电的络离子。海水中许多元素,例如Be、B、Al、Si等近四十余种元素都能以羟基络合物的形式存在,例如 BeOH^+ 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 等等(见附录I)。

在一定条件下,水溶液中的金属离子和羟基之间还可以生成多核络合物,即两个或多个金属离子由羟基联在一起而形成的络合物。

8-羟基喹啉 (Oxine) 淡黄色晶体。难溶于水,溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。具有两性,能溶于酸或碱中成盐。和多种金属离子生成难溶的内络合物,故可作镁、锌、铝等金属的定量有机试剂,也是合成药物(喹碘方)的中间体。



8-羟基喹啉结构式

着生诱导因子 (settlement

inducing factor) 许多底栖无脊椎动物的幼虫浮游生活,到成体时则成为固着生物。由幼虫变态为成体时的着生不是随机的,而是受某种特定的活性化学物质所指定。这类化学物质称为着生诱导因子。例如节肢蛋白就是某些甲壳动物的着生诱导因子。

离子 (ion) 原子失去或获得

一个或多个电子后而形成的带电粒子。带电的原子团亦称离子。由氢原子或金属原子形成的离子通常带正电荷例如 H^+ 、 Na^+ ,由非金属原子形成的离子则通常带负电荷例如 Cl^- 。

海水中的盐例如氯化钠(普通的食盐),是由氯离子(Cl^-)和钠离子(Na^+)组成的,这些离子在固体中不能自由运动。但将固体氯化钠放于水中时,这两种元素间的化学键(见化学键)即被削弱。结果钠离子和氯离子在溶液中被分开(或解离),形成能自由运动的离子。在海洋化学的研究中,重要的是离子与离子之间,以及各种离子与水分子之间发生的相互作用。

离子与水的相互作用 (ion-water interactions) 见离子的水合

离子互吸理论 (ion interaction theory) 见德拜-许克尔理论

离子化合物 (ionic compound) 由带相反电荷的离子靠静电吸引而成的化合物,亦即由离子键形成的化合物。例如盐类以及碱金属的氧化物等。其特征是:并不存在独立的分子;有较高的熔点和沸点;往往能溶解在介电常数高的液体中,其溶液或熔液能导电。

离子介质法 (ionic medium method) 见活度标度

离子介质活度标度 (ionic medium activity scale) 见活度标度

离子半径 (ionic radius) 表示离子大小的一个物理量。在海洋化学中讨论离子与水以及离子与离子相互作用时,离子半径是一个重要的因素。按波林的说法,“由于离子的电子分布函数无穷地扩展,显然单一离子的特征半径不可能确定”。因此常常用表观离子半径来代替。表观离子半径和其他性质不同,它与一定条件下的物理性质有关。由于这一原因,现有几种离子半径值在

离子半径 (纳米)

离 子	气相中的 离子半径	结晶离子半径				水合离子 半 径
		戈尔德施米特	波林	沃尔顿	戈勒里和艾 德里安	
Li^+	—	0.068	0.060	0.074	0.094	0.250
Na^+	0.135	0.0	0.095	0.101	0.117	0.217
K^+	0.167	0.1	0.133	0.132	0.149	0.175
Rb^+	0.180	0.149	0.148	0.146	0.163	0.153
Cs^+	0.200	0.165	0.169	0.170g	0.186	0.147
Be^{2+}	—	—	0.031	—	—	—
Mg^{2+}	0.118	0.078	0.065	—	—	0.296
Ca^{2+}	0.148	0.106	0.099	—	—	0.272
Sr^{2+}	0.163	0.127	0.133	—	—	0.274
Ba^{2+}	0.180	0.143	0.135	—	—	0.248
NH_4^+	—	0.140	—	0.143	—	0.183
Fe^{2+}	—	—	0.076	—	—	—
Cu^{2+}	—	0.082	—	—	—	—
Zn^{2+}	—	0.083	0.074	—	—	0.307
Cd^{2+}	—	0.103	0.097	—	—	—
Pb^{2+}	—	0.132	0.120	—	—	—
Te^{3+}	—	0.167	0.064	—	—	—
F^-	0.191	0.133	0.136	0.132	0.116	—
Cl^-	0.225	0.181	0.181	0.182	0.164	0.186
Br^-	0.230	0.196	0.196	0.198	0.180	0.192
I^-	0.265	0.220	0.216	0.224	0.205	0.216
OH^-	—	0.140	—	0.152	—	0.246
HS^-	—	0.195	—	—	—	—
NO_3^-	—	—	—	0.196	—	0.203
SO_4^{2-}	—	—	0.261	—	—	—

独立地被使用着(见上表)。

离子生成热 (formation heat of ion) 由稳定单质生成含1摩尔离子无限稀的溶液时的热效应。由于溶液中正负离子总是同时存在以保持电中性,因此不能得到单独一种离子的生成热。例如将1摩尔HCl气体溶于大量水中,放热75.14千焦,此时生成1摩尔 H^+ 和1摩尔 Cl^- 。考虑到HCl气体的生成热为-92.30千焦/摩,于是知道由稳定单质 Cl_2 和 H_2 生成1摩尔 H^+ 和 Cl^- 的热效应为-167.44 [$=(-75.14) + (-92.30)$]千焦/摩。如指定其中一种离子的生成热为某一定值,就能获得其他各种离子在无限稀释时的相对生成热。现在公认的标准是规定 H^+ 的生成热为零。于是 Cl^- 的生成热就是-167.44千焦/摩。

离子生成热与温度和压力有关,1大气压和25℃时的生成热称为标准生成热。由离子生成热可以计算有离子参加的反应热。

离子对 (ion pair) 见布耶伦离子缔合理论

离子交换分离法 (ion exchange separation method) 化学分析上一种富集分离方法。它是基于物质在异相间的分配不同而进行分离的。

离子交换剂可分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类,在海水分析中应用较多的是有机离子交换剂。

有机离子交换剂又称离子交换树脂,是一种具有网状结构的高分子化合物,在其骨架上有许多可以和离子起交换作用活性基团,根据活性基团不同可以分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂及螯合树脂。

阳离子交换树脂的活性基团为酸性基团,如 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 。这些交换基上的 H^+ 可被阳离子交换,前者为强

酸性阳离子交换树脂(如国产732型),后者为弱酸性阳离子交换树脂(国产724型)。在海水分析中主要用来分离碱金属和碱土金属等大量元素。对微量元素来说没有什么价值。

阴离子交换树脂的活性基团为碱性基团($-NR_3Cl$)。这些基团上的阴离子可被试液中阴离子交换。这种树脂在海水分析中也得到应用,如分离、富集那些以络阴离子存在或能转化为络阴离子的Cd、Hg、Zn、Tl、Bi、Au等微量元素。

螯合树脂(见螯合树脂分离法)在海水分析中已被广泛用来分离富集微量元素。

离子交换法测定总阳离子浓度 (determination of total cation by ion exchange) 1962年D.E.卡里特提出的一种测定海水中总阳离子浓度的方法(以毫克当量/千克计)。按此法,将已知重量的海水样品通过氢型强酸性阳离子交换树脂床,而后用水洗此树脂,释放出的酸用标准氢氧化钠溶液(无碳酸盐)滴定。

离子交换剂 (ion exchanger) 能与溶液中的离子(阳离子或阴离子)进行交换的物质。如沸石、磷酸盐等无机离子交换剂和有机离子交换树脂等。后者包括含酸性基团(如磺酸基)的阳离子交换树脂和含碱性基团(如氨基)的阴离子交换树脂。一般为多孔性的粒状固体,也可以制成膜片,叫离子交换膜。一般不溶于酸、碱。经处理仍可恢复原有的离子交换性质。

在海水分析化学上常用于分离、富集海水中的元素。在海水资源化学上用作提取剂。

离子交换膜 (ion exchange membrane) 一种由具有活性离子交换基团的高分子材料制成的薄膜。它是电

渗析器的关键部件,有电渗析器的心脏之称。膜的研究、制备和生产对电渗析技术的发展有决定性意义,因此海水资源的利用与此密切相关。

上一世纪人们才发现细胞膜具有离子选择透过的性质。但直到本世纪五十年代,才开始制造出有实用价值的离子交换膜,那是性能低劣的异相膜。随后,各国对离子交换膜的研制和应用日趋活跃。六十年代,膜的发展进入鼎盛时期,各种新型的均相膜相继出现,有强酸型、强碱型的通用离子交换膜,也有不少特殊的膜。这些膜可用于海水淡化、制盐、盐溶液的浓缩,也用于各个工业领域(见离子交换剂)。

离子交换膜脱盐法 (salt removing by ion exchange membrane method) 见电渗析法

离子迁移数 (transference number of ion) 电解时,电解质溶液中每种离子输送的电量与通过电解池的总电量的比值。它与各种离子在溶液中通过的速度、存在的浓度和所带的电荷有关。

离子体积的加和性 (additivity of ionic volume)

见偏摩尔体积

离子氛 (ion atmosphere)

见德拜-许克尔理论

离子的水合 (hydration of ion) 电解质(例如NaCl)溶于水时,其离子被拆开,尽管它们之间有很强的库伦引力。但这些离子却能保持一定距离。溶解的电解质晶格遭到破坏,必定伴有新的作用发生,这就是离子与水的相互作用,也叫离子的水合。

水合作用使离子周围包上了一层水分子,或者构成一个水分子氛,成为水合离子。由于库伦引力随距离的平方而减少,这水分子层屏蔽了离子的电荷,

使反号离子之间难以接近。

在水溶液中,每个离子究竟能结合几个水分子?即水合数是几?不易说清。因为溶液中一个离子的水合层并不是简单的界限分明的聚集体。它含有一复杂的内层结构,而它的外边界实际上是不能划定的。在水合层里依次存在着几种类型的分子,各受到不同强度的结合力,有些实验方法,只测出那些结合最牢的水分子,而其他方法,则连结合较不牢的水分子也计算在内。因而方法不同,所得水合数亦不同。

至于离子运动时,它带着多少水分子随之运动,更是难以回答的问题。

但是,对海水中许多重要的离子,可以说它们与水分子之间的键完全是离子键,而且可以用比较简单的静电引力来说明。因此决定水合的广度和强度最重要的唯一因素就是电荷密度。一般地说,电荷密度越高(离子的电荷越高,结晶半径越小),离子水合程度就越大。并且一般阳离子水合的程度比阴离子的水合程度高。

上述水合作用叫库仑水合,其中水分子通过静电力被离子紧紧地束缚着。

在海水中也存在着弱极性和非极性溶质,如溶解气体、有机分子等。如果水中存在烃类这样比较大的分子时,相互结合着的水分子之间的联系被破坏了,而水分子在烃的周围变成特殊的结合状态,这样的水合叫疏水水合,这里出现了所谓疏水键。这种结合不是离子与水分子的结合,而是水在分子周围作特殊的排列,好像它们力图把外来的异物,疏水性分子排挤出去,用隔离法削弱入侵的溶质所引起的干扰作用,而且尽可能地缩小它们的体积,使对水结构的破坏作用减到最低程度。这种水合是非库仑型的,不含有明显的电缩现象。

离子的析出电势 (deposition

potential of ion) 电解时离子在电极上开始以明显的速度放电析出时的电极电位。由于过电势(见过电势)的存在,在实际电解时,要使阳离子在阴极析出,外加于阴极的电势必须比可逆电极的电势负一些,要使阴离子在阳极析出,外加于阳极的电势必须比可逆电极的电势正一些。析出电势 $\varphi_{析}$ 可按式计算:

$$\varphi_{+, 析出} = (\varphi_{+})_{平} + \eta_{+}$$

$$\varphi_{-, 析出} = (\varphi_{-})_{平} - \eta_{-}$$

式中 $(\varphi)_{平}$ 为可逆电极的平衡电势, η 为开始放电析出时的过电势。

如电解溶液中有多种离子存在,则其离子析出的次序可用离子析出电位来判断。阳极首先进行氧化反应的是析出电位较低的离子,阴极首先进行还原反应的是析出电位较高的离子。

离子的偏摩尔体积 (partial molar volume of ion)

见偏摩尔体积

离子选择性电极 (selective ion electrode) 一种以电势法(见电势分析法)测量溶液中某特定离子活度的指示电极(见工作电极)。pH玻璃电极就是一种氢离子选择性电极(见pH玻璃电极)。目前已制成几十种离子选择性电极,例如对 Na^{+} 有选择性的钠离子玻璃电极,以氟化铜单晶为电极膜的氟离子选择性电极,以卤化银或硫化银等难溶盐沉淀为电极膜的各种卤素离子、硫离子选择性电极。

各种离子选择性电极的构造可因其电极膜不同而略有不同,但一般都与pH玻璃电极一样,都由电极薄膜及其支持体内参比溶液(含有与待测离子相同的离子)、内参比电极(银-氯化银电极或甘汞电极)等组成。并且测定原理与pH玻璃电极类似。

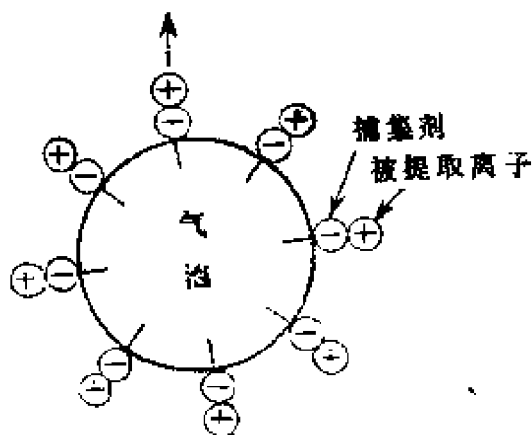
离子选择性电极只对特定离子起作

用,这是它的特点。若被测离子溶液中含有其他离子,则不需经过分离,可直接测定被测离子的浓度。

离子性选择电极由于所需仪器设备简单,轻便适于现场测量,易于推广,对于某些离子的测定灵敏度可达ppb数量级,特效性也较好。因此发展极为迅速。目前已广泛地用于实验室、医院、工厂、环境监测、海水分析等方面。

离子浮选 (ion floatation)

F.西巴提出的一种分离富集方法,可用于从海水中提取物质。如图所示,向海



离子浮选示意图

水加入表面活性剂(见表面活性剂)或捕集剂与要提取的离子发生作用,通入空气等形成气泡后,此表面活性剂或捕集剂就附着在气泡上,而浮到水面。然后再从泡沫中分出要提取的物质。此法重要的是选择合适的表面活性剂或捕集剂。

离子淌度 (ion mobility) 离子在电场中运动的速度 u 与电位梯度 dE/dl 成正比:

$$u_{+} = u_{+}^{0} + \frac{dE}{dl}$$

$$u_{-} = U - \frac{dE}{dl}$$

式中比例常数 U 称为离子淌度。可以把

它看作电位梯度等于1伏/米时的离子速度, 单位为米²/秒伏它与离子本性(离子半径和电荷)和溶剂的性质有关。

离子强度 (ionic strength)

G.N. 刘易斯和M. 伦道尔在1921年定义离子强度 I 为:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

式中 m_i 为电解质溶液中 i 离子的质量摩尔浓度, Z_i 为该离子价数, \sum 为各种离子的 $m_i Z_i^2$ 求和。

由于体积摩尔浓度 C 与质量摩尔浓度 m 的关系为

$$C = m\rho / (1 + 0.001mM)$$

M 为电解质的分子量, ρ 为溶液密度。于是, 在稀水溶液中:

$$I \approx \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

计算离子强度时, 必须用离子的真实浓度; 当为弱电解质溶液时, 离子真实浓度为电解质浓度与其电离度的乘积。

离子强度表征着溶液中离子所经受的平均电荷强度及不同组成的溶液的离子环境的一种重要的物理化学参量。

对于象海水这样的复杂的电解质溶液体系, 其离子强度无法按定义式计算, 常利用下列一些经验公式求算:

$$I = 35.9997Cl / (1000 - 1.81578Cl) \\ = 19.9273S / (1000 - 1.005109S)$$

式中 Cl 为海水氯度, S 为海水盐度, I 为离子强度, 其单位为质量摩尔浓度。如果使用其他单位则需进行浓度换算。

J.P. 赖利曾提出一个更简单的海水离子强度经验公式:

$$I = 0.020S$$

式中 I 为质量摩尔浓度单位。

M. 惠特菲尔德1971年提出可按下列经验公式计算以体积摩尔浓度为单位

的海水离子强度:

$$I = 0.019S$$

因此, 对于盐度为35的海水, 其离子强度若以质量摩尔浓度为单位应为0.70; 而若以体积摩尔浓度为单位, 则为0.67。

刘易斯和伦道尔发现, 在具有相同离子强度的所有稀溶液中, 给定强电解质的活度系数大致相同, 与存在的离子本性无关。这就是离子强度原理。后来德拜-许克尔理论阐明了该原理(见德拜-许克尔理论)。

在海洋化学中研究海水化学模型时, R.M. 派特科威茨等1969年曾提出了一种有效离子强度 I_e 的概念, 它是根据如下定义:

$$I_e = \frac{1}{2} (\sum_i [i] [Z_i]^2 + \sum_p [p] [Z_p]^2)$$

式中 $[i]$ 是海水中自由离子的体积摩尔浓度, $[p]$ 是海水中离子对的体积摩尔浓度, Z_i , Z_p 分别为自由离子的价数和离子对的净电荷数。同时, 他们也曾提出有效离子强度原理: 海水中自由离子的活度系数仅依赖于海水有效离子强度, 而与离子组成无关。

离子强度原理 (ionic strength principle)

见离子强度

离子缔合理论 (ion-association theory) N. 布耶伦认为, 在电解质溶液中, 当电荷相反的离子接近到一定的程度时, 它们相互间的静电吸引可以超过热运动的能量, 即在某一特定浓度下, 并不是每个离子都能独立地运动, 而是形成离子的缔合体(离子对)。由于离子在溶液中不停地运动, 个别离子对存在的时间可能是很短的, 在溶液中每瞬间都有许多离子缔合体生成, 同时又有许多缔合体分解。从统计的观点

看, 溶液中总是存在着一定数量的缔合体。

缔合作用的力是库仑力, 这样的力不能形成共价键分子。

随离子缔合理论的发展, 又提出溶液中除离子对外, 还可以有三离子物, 更多的离子可缔合为离子簇团等等。

布耶伦还提出了计算缔合度和计算活度系数的公式。离子缔合理论在海洋化学中得到广泛地应用, R. M. 加勒尔和 M. E. 汤普森的海水化学组成模型 (见海水化学组成的热力学模型) 就是在此基础上提出的。

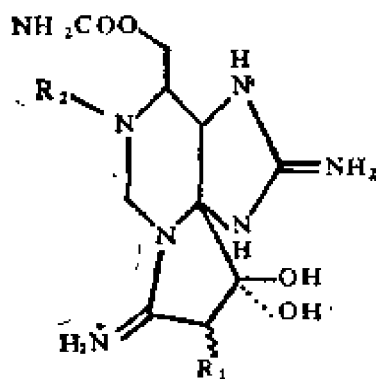
离子键 (ionic bond)

见共价键

痕量元素的再循环 (recycle of trace element) 大部分溶解的痕量元素, 最终都要由海水转移到海洋沉积物中, 它们在其最终转移出海之前, 都可能经受不同程度的内部再循环。这种再循环可能包括痕量元素为颗粒物所捕集, 以及随后当颗粒物遭到氧化 (或) 分解时痕量的再生。这种痕量元素的再生既可能发生在水柱中, 亦可能发生在表层沉积物中, 并随后再由扩散作用返回水柱。

痕量分析 (trace analysis) 指物质中被测成分在百万分之一以下的化学分析方法。常用于生物体、纯金属及各种超纯物质中的杂质及环境保护工作中有害物质的测定。

麻痹性贝毒 (paralytic shellfish poisoning) 一种食入海洋贝类引起的中毒现象。海洋贝类中毒按症状分为肠胃贝毒、红斑疹贝毒和麻痹性贝毒。以后者为最严重, 常由阿拉斯加至加利福尼亚海岸的大石房蛤 (*Saxidomus giganteus*)、石房蛤 (*S. nuttalli*), 欧洲沿岸的食用牡蛎 (*ostrea*



$R_1 = R_2 = H$ 石房蛤毒素

$R_1 = \alpha-OH, R_2 = H$ 膝沟藻毒素 II

$R_1 = \beta-OH, R_2 = H$ 膝沟藻毒素 III

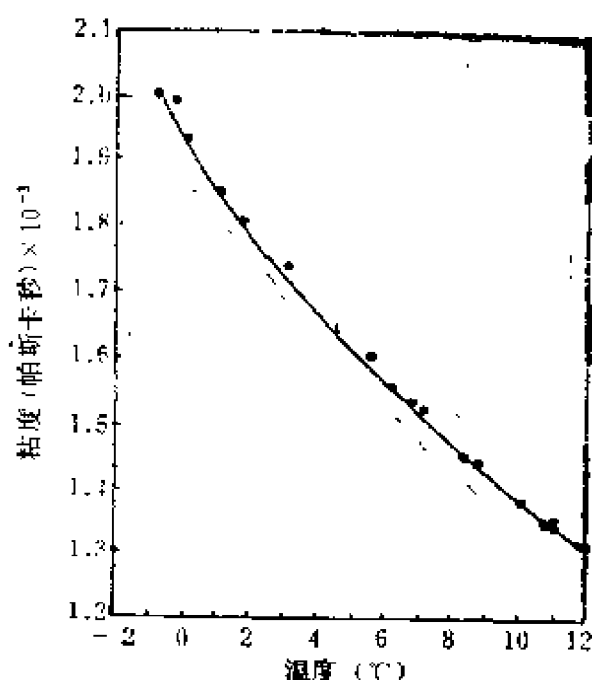
$R_1 = H, R_2 = OH$ 新石房蛤毒素

edulis), 欧洲沿岸、美国东海岸和西海岸的食用贻贝 (*Mytilus edulis*), 北太平洋到阿留申的加州贻贝 (*M. Californianus*) 以及日本沿海的食用贻贝、栉孔扇贝、长牡蛎和缢锦蛤 (*Tapes japonica*) 等引起。中毒症状在食后约半小时出现, 始为唇舌指尖麻痹, 继之行动失调和呼吸麻痹。死亡率约 8%。毒素最初得自阿拉斯加大石房蛤, 称为石房蛤毒素 (*Saxitoxin*), 分子式 $C_{10}H_{17}N_7O_4 \cdot 2HCl$ 。无定形粉末, 吸湿性强, 比旋光度 $+130^\circ$ (水), $pK_{a8.3, 11.5}$ 。毒性剂量为 5500 鼠单位/毫克。对人的致死量约为 1 毫克/75 千克体重。石房蛤毒素也见于某些淡水蓝藻 (*Aphanizomenon flos-aquae*) 和日本东南沿海的三种毒蟹 (*Zosimus aereus, Platypodia granulosa, Emerita analoga*)。该毒素经证明系由涡鞭藻类的膝沟藻 (*Gonyaulax catenella*) 产生并转移至贝类中, 故也称为膝沟藻毒素 (*Gonyautoxin*)。近来又陆续从其他毒贝和膝沟藻中分得许多石房蛤毒素的类构物, 如新石房蛤毒素

(*neo-saxitoxin*) 膝沟藻毒素 I, II, III, IV, V 等。石房蛤毒素可作为神经生理研究的试剂, 临床上可作局部麻醉剂。

粘度 (viscosity) 又称粘滞性。

流体内部阻碍其相对流动的一种特性。粘度的单位是帕斯卡秒* ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。如图所示, 海水的粘度随温度升高而减小。由于液体中产生流动, 每个分子必定要偏离其平衡位置, 所以粘度与分子的相对位置即结构有密切的关



温度对盐度为35的海水粘度的影响

系。对水的结构有重要影响的电解质的存在, 能使粘度发生较大的变化。水溶液的粘度与电解质的摩尔分子浓度 C 之间的关系是

$$\eta = \eta_0 (1 + A\sqrt{C} + BC)$$

式中 η_0 为纯水的粘度。在低浓度下变优势的 $A\sqrt{C}$ 项是由离子间的静电场决定的。 BC 是水溶液所特有的项, 因为它与离子和水分子相互作用有关。每个

• 粘度的单位过去用泊或厘泊 (P , cP), $\text{P} = 10^{-1} \text{Pa} \cdot \text{s}$ $\text{cP} = 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$

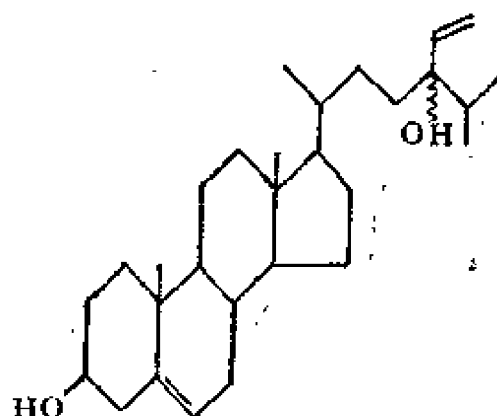
离子对粘度的贡献是独立的, 并且加合性成立。所以每种离子都具有特定的 B 值如 Na^+ 的 B 值为 $+0.086$, Cl^- 的 B 值为 -0.007 。促成结构离子 (见促成结构剂) 的 B 值为正, 能使海水粘度显著增加, 而破坏结构离子 (见破坏结构剂) 的 B 值为负。

粘度 B 系数 (viscosity B coefficient)

见粘度

粗马尾藻甾醇 (saringosterol)

一种甾醇。熔点 $160-161^\circ\text{C}$ 。 $[\alpha]_D - 31^\circ$ 。化学结构为 24E -乙烯基胆



甾-5-烯-3 β , 24E -二醇。为粗马尾藻 (*Sargassum ringgoldianum*) 和叉开网翼藻 (*Dictyopteris divaricata*) 中的一种含量较少的甾醇成分。泡叶藻 (*Ascophyllum nodosum*) 也含有该甾醇。据认为该甾醇可能是褐藻甾醇的空气氧化产物。

焊接腐蚀 (weld decay)

亦称为焊接劣化。腐蚀性环境中的焊接金属制件, 在距焊缝几毫米处发生的晶间腐蚀 (见晶间腐蚀) 焊接过程中, 该部位正是晶间腐蚀的温度敏感区。例如奥氏体不锈钢在 $400-850^\circ\text{C}$ 时由于碳化物

从固体中沉淀析出,造成晶界“贫铬”化,降低了钝化性(见金属钝化),因此容易产生晶间腐蚀。含铜铝合金也常发生焊接腐蚀。焊接产生的内应力能造成应力腐蚀破裂(见应力腐蚀)。因此可以利用圆盘原位焊接法进行应力腐蚀试验。此外,如果在腐蚀性介质中焊接材料之间存在电位差,则会在焊缝处发生接触腐蚀(见接触腐蚀)。对于大型海洋构筑物,应当特别注意防止焊接腐蚀。为此,可以采用适当的热处理与合金化措施。例如将奥氏体不锈钢的焊接制件加热到约1100℃,使碳化物重新溶入固溶体,然后淬火。在奥氏体不锈钢中加入钛、铌和钽以“束缚”碳,也能有效地减轻焊接腐蚀。含碳低于0.03%的钢材则不容易发生焊接腐蚀。

焓 (enthalpy) 亦称热焓。

热力学中表示物质体系能量的一个状态函数。常用 H 表示,数值上等于体系的内能(u)(见内能)加上压力(P)与体积(V)的乘积,即 $H=u+PV$ 。体系在等压只作膨胀功的过程中所吸收的热量等于其焓的增量。

理论稀释线 (theoretical dilution line, TDL) 两种不同性质的

水体中含有多种浓度不同的溶解保守成分,当这两种水体按不同比例混合时,混合水中各保守成分的浓度间应具有线性关系(见图)。表示这种关系的直线称为理论稀释线。这种原理多用于研究河口区淡水与海水混合过程中元素的保守状况。通常在河口区选用氯度(或盐度)作为保守指标,如混合水中某种元素的浓度与氯度成线性关系(图中的实线),则此元素就是保守成分,即元素在混合水中没有迁移现象或者从颗粒物上溶出现象,而只是单纯的混合过程。否则,如某种元素的浓度与保守指标间是曲线并偏离理论稀释线,如图中虚线所示,当曲线上凸,则表示在混合水中,元素要从颗粒物上解析而进入水体;当曲线下凹,则表示混合水中,元素会从水体中转移出去。曲线偏离直线的程度可以估计出元素进入或移出水体的量,也表示此元素的非保守性程度的大小。

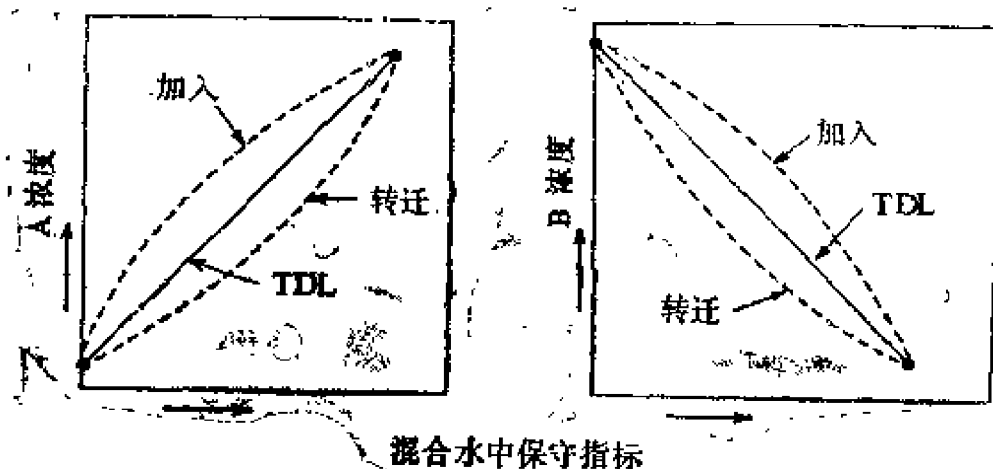
TDL线的方法曾用于研究长江口及九龙江口的某些成分的行为。在长江口,氟化物、硅酸盐和硝酸盐与氯度(盐度)间都成线性关系,说明这些成分在长江口具有保守特性;在九龙江口,氟化物与盐度是线性关系,而硅酸盐与氯度的关系则是下凹的曲线,估计

约有20%的硅酸盐在混合水中被移出。

理想气体

(ideal gases)

1874年俄国科学家Д.И.门捷列夫将R.波义尔的实验定律和J.A.C.查理实验定律与A.亚佛加德罗定律合并(见这三个



压 力	体 积	温 度	气 体 量	R 的 单 位
大 气 压	升	$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$0.08205 \text{升} \cdot \text{大气压} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$
大 气 压	毫 升	$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$8.205 \text{毫升} \cdot \text{大气压} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$
达因/厘米 ²	毫 升	$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$8.314 \times 10^7 \text{尔格} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$
毫米汞柱	升	$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$62.36 \text{升} \cdot \text{毫米汞柱} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$
R 的焦耳单位		$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$8.314 \text{焦耳} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$
R 的卡单位		$^{\circ}\text{K}$	摩 尔	$1.987 \text{卡} / ^{\circ}\text{K} / \text{摩尔}$

定律)，总结出气体的压力 P 、体积 V 和绝对温度 T 三者相互关系的方程式，称气体状态方程式（亦称门捷列夫方程式），其数学表达式为

$$PV = nRT$$

式中 n 是气体的量，以摩尔数表示； R 是气体常数，其数值随 P 、 V 和 T 所取单位而异，见上表。

由于波义尔定律和查理定律都是在低压下总结出来的气体定律，所以上式只适用于低压条件，压力愈低符合程度愈好，对于实际气体只是近似正确。为此引入理想气体概念，把在任何温度和压力下都能严格的遵守上述定律的气体称理想气体。故上述方程是理想气体状态方程。

理想气体是一种假想的气体，实际并不存在，它只能看作是实际气体在压力很低时的极限情况。

理想气体与真实气体发生偏差的主要原因是：气体分子间的相互吸引力和气体分子本身具有体积所致。低压下这两个因素可忽略不计。

理想气体状态方程式 (equation

of state for ideal gases)

见理想气体

理想溶液 (ideal solution)

溶质与溶剂混合成为溶液时，既不放热，也不吸热，溶液体积等于溶质体积及溶剂体积之和，此种溶液称为理想溶液。也可以把理想溶液说成“任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液”。这两种说法是一致的。实际存在的溶液（实际溶液），均不能合于理想溶液的定义。如溶质分子的结构和性质越是与溶剂分子相接近，则混合后所得的溶液就越和理想溶液相近。一般说，稀溶液的行为较浓溶液的行为更接近于理想溶液的行为。根据理想溶液的概念，可以解释有关稀溶液行为的各种定律，例如亨利定律（见亨利定律），在溶液理论的发展中有极大的作用。

基耶达法 (Kjeldahl method)

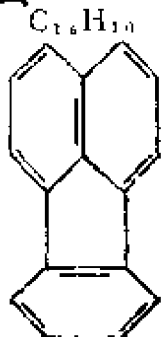
亦称碘量法。一种测定海水碱度的方法。测定时，在水样中加入已知量酸，与试样中的碱中和后，多余的酸，再与加入的 KIO_3 和 KI 混合液作用，而定量

地析出游离碘。然后再用硫代硫酸钠标准液滴定。由所加入的酸量减去相当于所析出的碘的酸量,即为被试样中和而消耗的酸量。从而可得出海水的碱度。

加入的 KIO_3 和 KI 必须过量,并且加入之前必须除去水样中的 CO_2 ,因为有碳酸存在时,将与试剂作用析出碘而产生误差。

此法是一种最古老的方法。相当烦杂,不易得到准确结果。目前已为其他方法取代。

萤 (fluoranthene) 海水和海洋沉积物中检出的一种多环芳烃。无色或浅黄绿色针状晶体。熔点 109°C 。沸点 383.5°C 。不溶于水。海洋生物不能合成这种烃,它来自陆地的输入或地球化学过程。



洋沉积物中检出的一种多环芳烃。无色或浅黄绿色针状晶体。熔点 109°C 。沸点 383.5°C 。不溶于水。海洋生物不能合成这种烃,它来自陆地的输入或

地球化学过程。

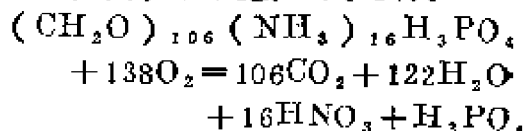
营养盐 (nutrients) 习惯上指海水中的硅酸盐、磷酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐以及铵。它们能被海洋植物摄取,是植物生长繁殖所必须的成分。营养盐含量的时空分布明显地受生物活动的控制。其垂直分布一般是表层低,在一定深度下,浓度急剧增大,大于此深度其浓度随深度变化很小。表层营养盐浓度之所以低,是由于在真光层内光合作用时浮游植物摄取所致。被生物摄取的营养盐在真光层以下随着有机物的分解又重新回到海水中;这个过程叫营养盐再生。在海洋深处由于营养盐再生,致使营养盐浓度很高。它们可以通过海水的垂直对流或上升流重新回到表层,再给浮游植物提供养料。

在深海盆和海沟中深水交换受到阻

碍,营养盐含量比大洋深层水高。南极海域营养盐相当丰富。

近岸浅海营养盐受陆地径流的影响,其含量一般高于外海。

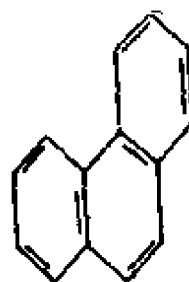
营养盐的再生 (regeneration of nutrients) 由于生物的迁移及其尸骸的沉降作用有机颗粒物(见颗粒物)进入深层水中,在细菌的作用下,它要遭到氧化分解,反应按下式进行:



式中 $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4$ 代表占海洋生物90%左右的浮游动植物的平均化学组成。反应的结果,在表层光合作用中为植物摄取的营养盐又放回到深层海水中。这就是营养盐的再生。它是深层水中营养盐浓度升高的原因。

从上面的反应式可以看出,放回到海水中的C、N、P与海水中失去的氧原子之比为 $106:16:1:276$ 。

菲 (phenanthrene) 一种稠环芳烃。无色而有荧光的晶体。熔点 101°C 。不溶于水。为海水和海洋沉积物中检出的一种非海洋天然烃,来自石油产品、煤、木材燃烧的输入和沉积



地球化学过程。

菲克第一定律 (Fick's first law) 物质的通量 J ,即单位时间内通过单位面积的物质质量与其浓度梯度 $\partial c/\partial x$ 成正比。用公式表示就是:

$$J = -D\partial c/\partial x$$

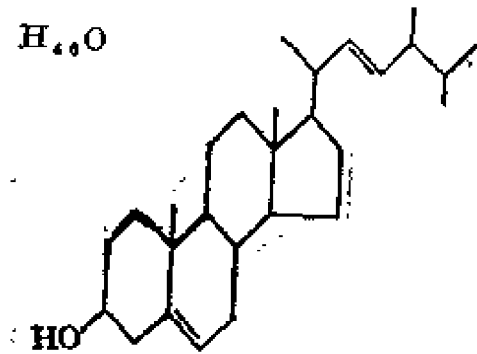
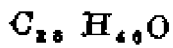
式中 D 是扩散系数,单位是米²/秒。表中列出了一大气压下盐度为35时海水中几种主要离子的扩散系数。

几种离子的扩散系数(10^{-10} 米²/秒)

阳离子	D		\bar{D}	阴离子	D		\bar{D}
	5°C	23.7°C	23.7°C		5°C	23.7°C	23.7°C
Ca ²⁺	5.0	7.5	9.8	Cl ⁻	11.5	18.6	16.5
K ⁺	11.4	17.9	20.7	SO ₄ ²⁻	5.8	9.8	4.8
Mg ²⁺			9.8				
Na ⁺	8.0	13.4	16.4				

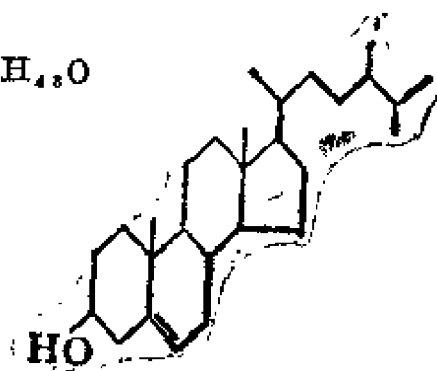
菜子甾醇 (brassicasterol)

又称菜子固醇。无色晶体。熔点148°C。有旋光活性, $[\alpha]_D -64^\circ$ (氯仿)。难



溶于水,易溶于乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂。为一种海藻甾醇,是海洋硅藻矮小环藻 (*Cyclotella nana*) 和新月菱形藻 (*Nitzschia closterium*) 中发现的唯一甾醇。也存在于海水和海洋沉积物中。

菜油甾醇 (campesterol) 又



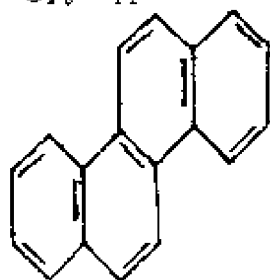
称22,23-二氢菜子甾醇。无色晶体。熔点158°C。难溶于水,易溶于有机溶剂。有旋光活性, $[\alpha]_D^{25} -33^\circ$ (氯仿)。海洋环境中的一种优势甾醇。普遍存在于海洋浮游植物、海洋酵母、海水和海洋沉积物中。

黄色物质 (gelbstoff)

海水溶解有机物质中的一类结构未知的复杂高分子量化合物的混合物。在近紫外至600毫微米可见光区有显著的吸收现象,吸光度随波长的减少而增加,赋予海水以黄色。为生物分泌、排泄、分解的和再合成的产物。相当于海水腐植质或它的一部分。为溶解有机物质的主体,其中一部分为荧光物质。性质比较稳定,能抵抗生物学降解或化学氧化。在高生产力的近岸表层水中含量较高。主要来源于海洋自身,即直接在海水中形成;一部分来自陆地,主要由河流输入,但进入河口、近岸区时容易沉淀析出。可用GDX-102、Amberlite XAD-2或XAD-1等树脂自海水中吸附分离出来。主要由海水中碳水化合物、氨基酸、氨基糖、类脂物等经复杂的缩聚反应而形成。具有表面活性,能整合痕量金属离子,对疏水化合物有增溶作用。

菌 (chrysene)

一种稠环芳烃。无色或略带银灰色、黄绿色鳞片状

$C_{18}H_{12}$ 

或平斜方八面体晶体。熔点 254°C 。难溶于水。在紫外光下有荧光。为海水中检出的一种非海洋天然烃。是由人类活动或森林火灾等过程引入海洋

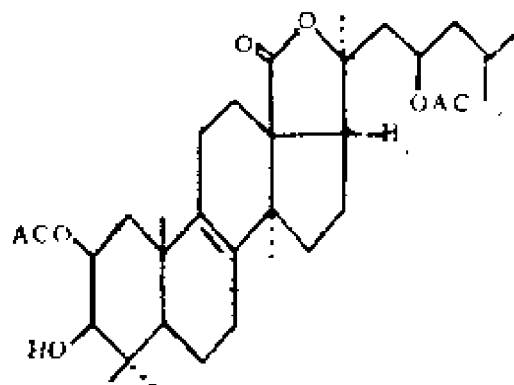
的。

梯度洗脱 (gradient elution)

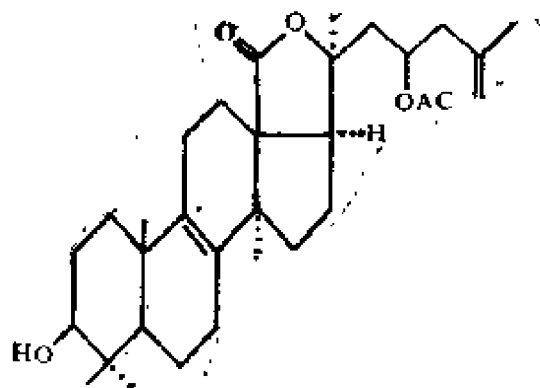
在液相色谱中, 间断或连续地变更流动相的化学组分, 从而变更其色谱作用力的洗脱方法。其优点是: (1) 对具有较强保留值的组分能有效地缩短分析时间; (2) 增加混合组分的总分离效能; (3) 能改善峰形减小拖尾; (4) 能有效地增加灵敏度。但当使用某些检测器时, 在梯度洗脱过程中往往会引起基线漂移。梯度洗脱法可以是阶式的, 线性的, 也可以是各种指数式的。在离子交换色谱中可以变更流动相的浓度或 pH 值进行梯度洗脱。在液固色谱中可以变更溶剂的极性。梯度洗脱曾用于海水中有机组分 (例如氨基酸、核酸等) 的分析。

梅花参茸 (thelothurin) 从

赛瑟尔岛的梅花参 (*Thelonota anan-*



as) 分离的皂苷。有两种成分 A 和 B,



均具有强烈的细胞毒性。乙酸水解后生成两种苷元如图。

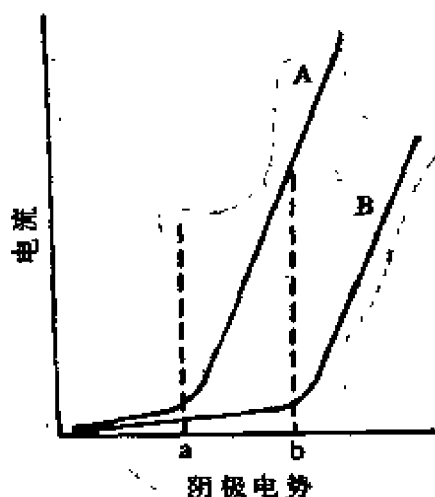
检出限 (detection limit)

表示分析方法灵敏程度的一个量。其定义为: $D.L. = \bar{x} + K S_{b1}$

$D.L.$ 为检出限。 \bar{x} 是平均空白值。 S_{b1} 是空白的标准偏差。它是在足够多次 (如 20 次) 测定下求得的。 K 是根据所需的置信度选定的一个值, 一般定为 3。设多次测定空白值的分布是正态分布, $3S_{b1}$ 的置信度为 99.7%, 也就是说, 测量值 $\geq (\bar{x} + 3S_{b1})$ 时有 99.7% 的把握说这个测量值大于空白测量值, 是测到了被测物质的信号的最低值。如果置信度定为 95.4%, 则检出限也降低到 $\bar{x} + 2S_{b1}$ 。

控制电势电解法 (controlled

potential electrolysis) 在一定的阴极电势下, 电解以分离阳离子的方法。须控制的电势数值应由共存的金属离子来决定, 要作到不让其他金属离子析出。如图所示: 设溶液中有两种阳离子 A 和 B, 其析出电势 (见离子的析出电势) 分别为 a 和 b 。从图上可以看出, 欲使 A 还原并防止 B 析出, 必须将阴极电势控制在 a 、 b 之间, 这就能使 A 离子定量地析出, B 离子仍留在溶液中。



用阳极溶出法(见阳极溶出法)测定海水中 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 时,如 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度较高,则在汞膜上能生成金属水合物而干扰测定,故需将汞膜阴极予电解,电势控制在 -0.90V ,以免 Zn^{2+} 析出(析出电位为 -1.0V)。

pH控制法 (method of pH control) 海水淡化和海水制盐过程中一种控制垢的形成的方法。用足够量的酸(通常为硫酸)对浓盐水进行预处理(见预处理)此时全部 HCO_3^- 都转化为 CO_2 ,随后在脱气过程中,可将其除去。这就完全消除了碱垢即 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,但还不能解决 CaSO_4 的成垢问题。

由大型多级闪急蒸馏装置的实验得知,在浓缩比为2,温度为 120°C 的条件下,pH控制法的最佳运转条件就是硫酸浓度为110ppm,循环海水的pH为7。

目前世界上采用蒸发法进行海水淡化的过程中,上述方法是控制垢形成的主要方法。

接地电阻 (earth-resistance)

接地体对地电阻和接地引线电阻的总

和。数值上等于设备的接地点对地电压与通过接地体流入地中电流的比值。不同用途的接地装置对接地电阻值有不同要求。在海洋环境中对金属结构施加阴极保护(见阴极保护)时,阳极本体与海水或海泥之间的过渡电阻,称为阳极接地电阻。它与介质电阻率成正比,数值约0.1欧姆,是阴极保护设计中的重要参数。阳极接地电阻的计算方法与阳极形状、设置方式以及被保护物体表面的屏蔽情况有关,设计时需要根据实际情况选用适当的计算公式。

接触电势 (contact potential) 亦称接触电位差。是两种不同的金属互相接触时所产生的电位差。它的数值与两种金属的性质及接触面的温度有关,而与接触面的大小及接触时间无关。接触电势发生的原因是由于不同金属的电子逸出功不同,即电子脱离金属表面到无限远的真空中所需之功不同。因而在同一温度下两金属相接触时,逸出功较小的金属由于失去电子而升高电位,逸出功较大的金属由于增加电子而降低电位。当几种不同的金属相互接触时,接触电势的总和只与两端金属性质有关,而与中间的金属无关。该现象最早由意大利物理学家A.伏打进行过系统性研究,故亦称为伏打电势。接触电势是电池电动势测量中不可避免的组成部分。利用接触电势随温度的变化可以制成热电偶。

接触腐蚀 (contact corrosion) 泛指不同材质间相接触并处于电解质溶液中所发生的电化学腐蚀(见电化学腐蚀)。接触材料中包括金属和非金属材料,其中主要是指不同金属或相同金属不同状态间的接触情况。不同金属的接触腐蚀是最典型的原电池腐蚀(见原电池腐蚀)。海水中常见的一些接触腐蚀实例汇于表中。

海水中接触腐蚀实例

相互接触的金属		接 触 腐 蚀 情 况
A	B	
镁	低合金钢	A腐蚀加剧, B有氢脆危险
铝	铜	B加剧A的小孔腐蚀; B腐蚀减轻, 但可能导致生物污损腐蚀。
青铜	不锈钢	A孔蚀加剧
铜	焊锡	焊缝处可能腐蚀。
石墨	钛或哈斯特劳依C	A、B均可能发生点蚀。
蒙乃尔	316不锈钢	A、B均可能发生点蚀
钛	因科镍625	无接触腐蚀
铅	铜镍合金	无接触腐蚀

掩蔽作用 (masking) 进行元素分析时常于体系中加入一种或几种化学试剂, 使之与干扰离子形成络合物, 或难溶化物, 以降低干扰离子浓度, 使干扰离子的条件稳定常数减至很小, 从而掩蔽了某些共存元素对被测元素干扰。所加入的试剂, 称为掩蔽剂。海水是一个多组分的复杂体系, 进行元素分析时, 常用加入掩蔽剂方法来消除共存离子干扰, 如奈斯勒法(见奈斯勒)用酒石酸钾钠掩蔽钙、镁干扰; 用铜试剂法测定铜, Fe有干扰, 加入EDTA和柠檬酸三铵掩蔽。

排阻色谱法 (exclusion chromatography) 又称凝胶色谱法、空间排阻色谱法、分子排阻色谱法、分子筛色谱法等。为液相色谱法的一种, 主要用于较大分子的分离和高聚物分子量分布测定等方面。在海洋化学研究中主要用于海水和沉积物中高分子量有机物和多

环芳烃等复杂组分的分离、分级, 此法固定相为化学惰性的多孔性物质, 多为凝胶, 其孔径大小须与被分离化合物的分子大小相近似。组分中的保留程度取决于其分子的大小。小分子可渗透到孔中, 而被阻留, 中等分子可部分进入, 大分子则完全不能进入。因此大分子比小分子先流出柱, 各组分按分子的大小得到分离。

由于这是一种扩散过程, 溶质分子的大小取决于流体动力半径, 即由在运动中心附近的旋转而决定(分子)球体半径。溶质分子的形状(结构)对迟滞起支配作用。窄长形分子的迟滞作用比短的、圆滑的分子要小。

采用亲水性凝胶(如葡聚糖凝胶)并以水溶液为洗脱剂时, 此法又称为凝胶过滤法。用疏水性凝胶(如聚苯乙烯)并以有机溶剂为洗脱剂时, 则称为凝胶渗透色谱法。

专门设计的排阻色谱仪中用输液泵输送溶剂, 在色谱柱后连接检测器以测

定被分离组分的分子大小(或与分子大小有关的保留体积)和浓度,以记录仪记录检测器信号。得出排阻色谱图。

近年来利用高压输液装置、硬质小颗粒高性能固定相和高灵敏度检测器,使这种色谱法在速度、分离效率和灵敏度方面得到很大提高。

排流法 (drainage method)

是一种排除杂散电流(见杂散电流腐蚀)的有效方法。按照排流方式的不同又可分为直流排流法和强制排流法。直流排流法是在构筑物流出杂散电流的部位,用金属导线将杂散电流引回源处,而不从构筑物直接流进海水、海泥或土壤等周围环境。实用中又把选择排流点和按装单向排流器的方法称为选择排流法。强制排流法与外加电流阴极保护法(见外加电流法)类似,是用外电源提供与杂散电流方向相反、大小相当的电流,以抵消其破坏作用。排流法常用于埋设管道和区域性保护。

推定许用限值 (derived working limit, DWL)

指在某种特定的条件下(若是食物,则指其摄取量;若是渔具,就是使用时间等),以食用生物或非生物中的放射性核素浓度和剂量率表示的数值。

在进行常规的海域环境监测时,推定许用限值往往作为度量海产品等的放射性核素浓度的尺度。对人体受环境放射性照射进行防护的基本因素是紧要器官的剂量限度(希沃特/年),而并不是直接用鱼、贝、藻等的放射性核素浓度来表示的。由监测可得到海水和鱼类中的核素浓度资料。因此,为了从防护人体被照射的观点评价这些资料,必须找到剂量限度和监测资料之间的某些关系。这就是制定推定许用限值的目的。这一名词是英国原子能公司所属的保健

安全部门提出的。其它国家也同样采用它。

在某沿岸海域中,假定当地居民对鱼的最大摄取量为100克/天,则该海域鱼肉中铯-137(^{137}Cs)的“DWL”值可用下式求得:

$$\begin{aligned} \text{DWL}(\text{^{137}Cs-鱼肉}) \\ = (\text{MPC})_w \times 2200 \times \frac{1}{10} \\ \times \frac{1}{1000} \end{aligned}$$

根据ICRP提出的一般居民的相应剂量限度是 5×10^{-3} 希沃特/年(^{137}Cs 的紧要器官是全身), $(\text{MPC})_w$ 是相应于职业人员被照射的剂量限度(5×10^{-2} 希沃特/年)的最大允许浓度,等于 2×10^{-4} 微居里/毫升。 $1/10$ 是把职业人员受照射剂量限度换算成一般居民的修正系数。2200是一天的饮用水量。由此算出的DWL(^{137}Cs -鱼肉)值为440微微居里/克。

值得注意的是,DWL值是在某种特定条件下制定的一个方便的衡量尺度,这个衡量尺度并不意味着在这个尺度以下的浓度就是好的,尺度以上的浓度就是不能用的。

酚类 (phenol)

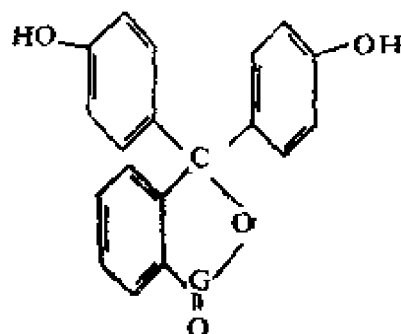
芳香环上直接连有羟基($-\text{OH}$)的化合物。有一元酚(如苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、二元酚[如苯二酚 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$]和多元酚[如苯三酚 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$]之分。纯净酚类多为无色晶体,难溶或微溶于水,易溶于乙醇和乙醚。有酸性,能溶于碱的水溶液。多数能与三氯化铁溶液作用而显出特殊颜色。酚类一般有毒。

酚类是工业上大量生产的化工产品,能作为有机污染物进入近岸海域。海藻也能合成酚类并能分泌到海水中,参与海水腐植质的形成。已从海水中鉴

定出一些个别的酚的衍产物, 如对羟基苯甲酸、香草酸 (即4-羟基-3-甲氧基苯甲酸)、丁香酸 (4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸) 等, 浓度为微克/升级。但目前还缺乏足够的资料, 以说明天然酚和污染酚在分子组成、性质和浓度范围等方面的区别。

自天然水中浓缩或分离酚类的方法主要有液-液萃取法、蒸气蒸馏法、大孔阴离子交换树脂吸附法等。蒸气蒸馏法易造成对样品的沾污, 对大孔树脂的提纯比较困难。较好的方法是在酸化的海水试样中用有机溶剂 (如乙酸正丁酯或异戊酯) 萃取, 以碱溶液自有机相中反萃取。一般用形成有色产物后的可见光度法、紫外光度法、荧光法等测定总酚含量。对海水中个别酚的测定, 一般需通过色谱法作分离。

酚酞 (phenolphthalein) 旧称“酚酞”。一种有机弱酸。白色结晶, 微溶于水, 易溶于酒精。其酒精溶液常用作酸碱指示剂, 在酸液中无色, 在碱液中红色。医疗上用作缓泻药, 作用可维持2—3天; 偶发皮炎等过敏反应。



酚酞结构式

硅(silicon) 一种微量营养元素。海水中溶解硅的主要存在形式是不解离的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。海水中硅酸的浓度远小于无定形二氧化硅的溶解度。因而其浓度并不受水合 SiO_2 沉淀所控制。海水中颗粒态硅除了存在在硅藻等含硅生物中外, 还存在于含硅矿物质中。这些矿物主要来源于河水, 其余的来源于沙漠的

风生微粒和火山、宇宙物质。大部分颗粒态硅最后归宿是进入沉积物。硅质生物的颗粒态物在某些环境下也将进入沉积物。

除了生物活动能将海洋中溶解态硅移出外, 地球化学过程也是一个移出因素。如F.T.麦肯齐曾证实, 某些矿物能从富含硅的海水中移去硅酸; 在有大量悬浮物的河口, 硅酸浓度和盐度间的线性关系有偏离现象, 有的著者认为是非生物因素移出的。但有的河流硅酸浓度和盐度间仍保持线性关系。

在开阔大洋的表层水中, 由于浮游植物的摄取, 硅的浓度很低, 有时甚至测不出来。但在上升流区则较高, 南大西洋有50微摩尔/千克。在深层大洋水中, 由于再生, 其浓度很高。大西洋有100微摩尔/千克。太平洋更高, 为175微摩尔/千克。在明显受到陆地排水影响的近岸区域, 溶解态硅酸的浓度比开阔大洋表层水要高。

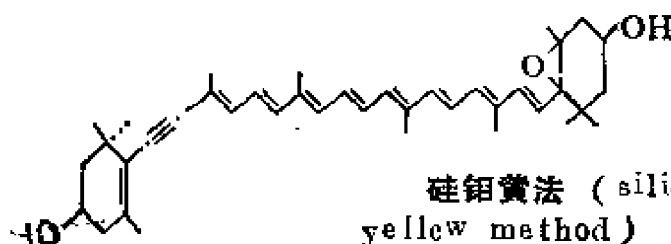
硅在海水中的逗留时间是12000年。

硅-32 (Silicon-32) 一种天然的放射性核素。 ^{32}Si 可在大气中由宇宙射线引起氦的分裂而产生。核试验对大气中的 ^{32}Si 并无明显的影响。此种核素最初是在硅质海绵动物中检测出来的。测定太平洋表层水样品, 得出其比放射性为110dpm/kg SiO_2 。就其浓度来说, 深层水的 ^{32}Si 比表层水高1个数量级。表层水中 ^{32}Si 的短缺是由骨骼遗骸转移造成的。

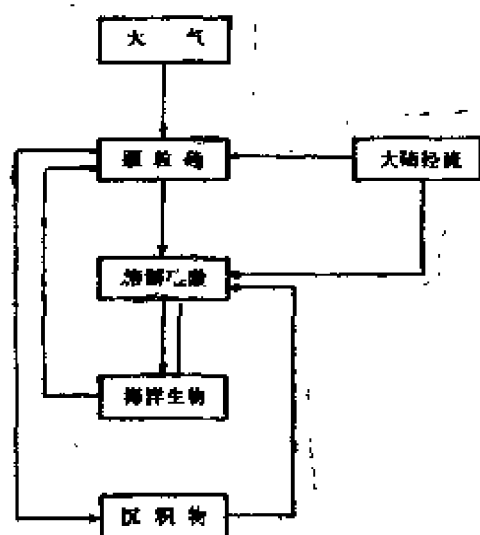
^{32}Si 可用于估算深层水的逗留时间和沉积速率。

硅甲黄素 (diadinoxanthin) 一种类胡萝卜素, 结构上属于硅藻黄素的环氧衍生物 (见硅藻黄素)。分子式: $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_{10}$ 。熔点158—162℃。最初从硅藻 (*Navicula torquatum*, *Isthmia*

nervosa) 中分离得到。还存在于海洋原甲藻 (*Procentrum micans*) 和纤细裸藻 (*Euglena gracilis*)。



硅的循环 (silicon cycle) 大量的含硅物质通过河水以及南极岩石的冰蚀作用而输送到海洋, 也有的通过大气而进入海洋, 其中包括来自沙漠的风生微粒, 以及来源于火山和宇宙的物质。输入海洋的硅包括颗粒硅和溶解硅酸。



硅的循环示意图

大部分悬浮的颗粒硅的最终归宿是进入沉积物。其中至少有一部分可溶解于大洋的深层水中。溶解硅酸能为海洋生物例如硅藻和放射虫所摄取。哈佛曾指出, 用加热的方法把硅藻的细胞杀死, 在二个月期间硅藻壳向海水中溶出50%的硅。在低纬度的大洋底的很大范围内可分辨出, 放射虫的残骸构成沉积物的大部分。从放射虫骨骼中溶出硅的速率随深度的增加而减小, 据认为这是由于深层水温度低以及溶解硅酸的浓度高造成的。这两个因素都有利于极区含硅沉积物的形成。

硅钼黄法 (silicomolybdenum yellow method) 测定硅酸盐的一种方法。1898年由乔莱斯提出, 1923年由W.R.G.阿特金斯作了修正用于海水分析。

海水中溶解态硅酸盐在弱酸性条件下与钼酸铵反应形成黄色硅钼酸络合物, 分子式为 $H_4[Si(MO_3O_4)_6]$, 硅和钼的原子数比值为1:12。其颜色强度和硅酸盐含量成正比, 在390纳米波长下进行比色测定, 与标准溶液比较, 即可得到海水中硅酸盐含量。海水中仅是单分子或二聚体的硅酸盐发生上述反应, 聚合度大于3的硅酸盐不反应。硅钼酸络合物可以 α 、 β 两种异构体存在, α 异构体在pH3.5—4.5下形成, 非常稳定, β -硅钼酸在pH2.5—0.8时迅速形成, 但稳定性差, 在390纳米处, β -硅钼酸的摩尔分子吸光系数为 α 硅钼酸的1.7倍。选择形成 β -硅钼酸络合物条件, 在海水介质中, 颜色强度可稳定5—20分钟。

无论 α 或 β -硅钼酸络合物其颜色强度都较低, 不适于测定低浓度硅酸盐, 所以目前硅钼黄法已很少采用。

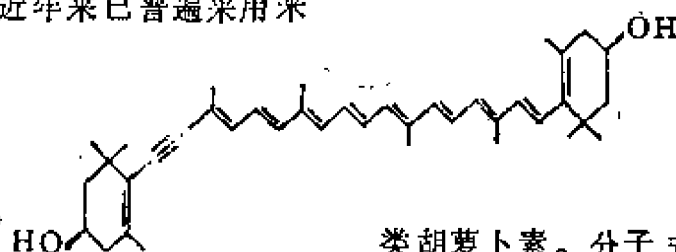
硅钼蓝法 (silicomolybdenum blue method) 测定硅酸盐的一种方法。1924年L. 艾萨克斯提出。后来E.A.J.阿姆斯特朗将它用于海水分析。在适宜pH值下, 海水中硅酸盐与钼酸铵反应形成硅钼酸络合物, 进而被还原剂还原为硅钼蓝, 在810纳米处比色测定, 与标准溶液比较求出即可得到海水中硅酸盐含量。

在海水分析中常用的还原剂有 $SnCl_2$ 和米吐尔。 $SnCl_2$ 还原剂法灵敏

度高,其灵敏度比硅钼黄法大16倍,但钼蓝产物的蓝色产物不稳定,要求在短时间内完成测定。近年来已普遍采用米

必须进行盐误差校正。

硅藻黄素 (diatoxanthin) 一种



吐尔还原剂,该法的灵敏度和 SnCl_2 一样,其蓝色产物能持久稳定。不足之处是显色速度太慢,室温下显色时间为3小时颜色强度才能达到最大值,其最大吸收波长为810纳米。

海水中磷酸盐对此法有干扰,可以通过控制酸度或加入掩蔽剂(草酸等)防止磷钼酸形成。

硅酸 (silicic acid)

见硅

硅酸盐标准溶液 (standard solution of silicate) 一种其浓度经准确鉴定合格的硅酸盐溶液用作测定海水中硅酸盐的标准。它是用纯水和二氧化硅制备的。为了降低硅酸盐溶液的空白值,要选用高质量的纯水:从铜质蒸水器蒸出的一次蒸馏水,经三节732*阳离子交换树脂和717*阴离子交换树脂组成的混合床流出,再经0.45 μ 微孔滤膜过滤器过滤。此水含硅量为0.10—0.15微摩尔原子硅/升。所用二氧化硅的纯度为99.99%。在一系列严格的实验条件下,于容量瓶中配制各种规定浓度的溶液。然后贮于低压高密度聚乙烯瓶中。

经鉴定,杨展雄等人所制备的硅酸盐标准溶液,贮放一年之后,高低浓度系列的浓度变化,其相对误差在 $\pm 2\%$ 以内。

使用上述标准溶液,并采用硅钼蓝法和以米吐尔-亚硫酸钠为还原剂的硅钼蓝法测定海水中活性硅酸盐含量时,

类胡萝卜素。分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_4$ 。熔点 201°C 。主要分布于硅藻。1944年首先从硅藻舟形藻 (*Navicula torquatum*) 和扁梯藻 (*Isthmia nervosa*) 中分离得到,等鞭金藻 (*Isochrysis galbana*) 也有存在。

硒 (selenium) 一种微量元素。

它有四价 (SeO_3^{2-}) 和六价 (SeO_4^{2-}) 二种形式。虽然六价的较四价的稳定,但杉村等测得的西北太平洋表层水中有50%到80%的硒是四价的。

东北太平洋的一个站,表层四价硒的浓度是0.05纳摩尔/升,深层增加到0.80纳摩尔/升;六价硒则从表层的0.50纳摩尔/升增加到深层的1.5纳摩尔/升。北大西洋和印度洋的一些站也发现类似的垂直分布。

大西洋海水中四价硒与硅的相关性比磷的好;六价硒则相反。这说明海水中硒的迁移与生物有关。

1982年G.A.卡脱测定了萨尼奇湾各种形式硒的分布,结果见表,浓度单位是纳摩尔/千克。

	表 层	100米层	缺氧区
Se(IV)	0.01	0.3	0.01
Se(VI)	~0.70		0.01

在缺氧层中四价和六价硒均在检出限(0.01纳摩尔/千克)上。但某种形

式的硒(主要是硒-氨基酸或肽和 $\text{Se}(-11)$ 与碳结成共价键的化合物)却有约1纳克/千克之多。G.A.卡脱认为,这种有机硒是细菌降解颗粒有机物最初的再生形式。在充氧水中,它被氧化成亚硒酸盐甚至硒酸盐。但在缺氧水中,这种有机硒最稳定的。在缺氧层中,硒酸盐和亚硒酸盐被还原成 HSe^- ,并沉淀成难溶的金属的硒化物,因而在缺氧层中硒酸盐和亚硒酸盐的浓度都很低。

1983年C.I.梅修斯发现,热带太平洋东部氧极小层中,硒酸盐降低而没有相应地出现亚硒酸盐的极大值。他认为这是伴随着脱氮作用发生的脱硒作用。

勒夏忒列原理 (Le Chatelier principle) 决定物系平衡方向移动的定性规则。由法国科学家勒夏忒列首先提出。当平衡时,物系所处的条件(如压力、温度或体积等)若发生变更,平衡恒向削弱或解除这种变更的方向移动。例如:氮和氢合成氨的反应($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$)达到平衡后,增加压力,平衡就向右方移动,因为向右移动即减少分子数目,分子减少就降低压力,对增加的压力起着削弱作用。

悬汞电极 (hanging mercury electrode) 由一滴悬住的汞而构成的电极。

悬浮固体 (suspended solid)

见悬浮物

悬浮物 (suspended matter)

能在海水中悬浮相当长时间的固体颗粒。有时也称为悬浮固体或悬浮胶体。它分有机和无机两大部分。有机部分大多数是碎屑颗粒,它们是由碳水化合物(见碳水化合物)、蛋白质(见蛋白质)、类脂物(见类脂物)等所组成。无机部分包括陆源矿物碎屑(例如石英、长石、碳酸盐和粘土)、水生矿物

(例如沉淀的海绿石和钙十字石等硅酸盐类、碳酸盐类、硫酸盐类和水合氧化物)以及生源物质(如碳酸盐、磷酸盐和结质骨骼碎屑)等。悬浮物中也有活的部分。海水中悬浮物的组成明显地随位置和深度而发生变化。近海中悬浮物主要为无机物。在水柱上层几百米可能有机颗粒占主要部分,而在深海则主要是较细的陆源无机物质。

按各种沉降定律,直径大约1000微米的颗粒,在水柱中至少能停留几天。直径更大的颗粒悬浮的时间不长,不能与周围的海水发生重要的反应,相反,较小的颗粒(直径为1.0—0.01微米),需要10年或更长的时间才能到达海底。这样的颗粒能与海水进行各种反应。这些反应可能对颗粒本身及其周围水环境都有影响。

悬浮物特别是其细小部分,由于其表面积很大,同时又是带电的,这些特点就决定了,它与海水中溶解物质相互作用的主要方式就是吸附(见吸附作用)。因此,当悬浮物沉到海底上的时候,靠这种吸附作用,它能把海水中一这组分(包括铅、汞、滴滴涕和多氯联苯等污染物)也带到沉积物中。

悬浮物的数量直接影响海水的透明度,因面对真光层的深度起决定性作用。

悬浮胶体 (suspended colloid)

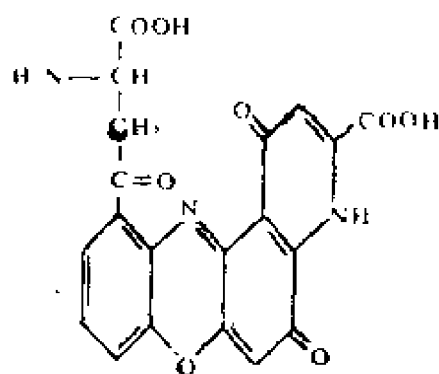
见悬浮物

眼色素 (omochromes)

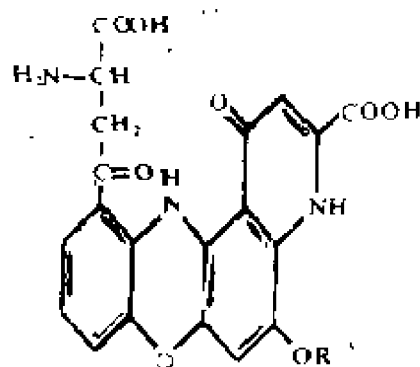
一类褐色、黄色、红色或暗紫色的动物色素,广泛分布于节肢动物,特别是在复眼之中,但其他部位,例如甲壳动物虾的外壳也常含有之,其他无脊椎动物,特别是头足类例如商乌贼(*sepia officinalis*)眼睛中的色素及其皮肤的变色均与眼色素有关。天然状态下眼

色素与蛋白质的结合形式存在, 将蛋白质变性即可使之释放出来。

眼色素分复眼色素 (ommatin) 和小眼色素 (ommin) 两种。复眼色素为黄色或红色的低分子量物质, 对碱不稳定。最广泛研究和分布的是复眼黄素 (xanthommatin)、复眼红素 (rhodommatin) 和复眼色素 D (ommatin D), 结构式如图所示。小眼色素为含硫的高分子量物质。紫色。通常以混合物形式存在。结构研究工作不多。



复眼黄素

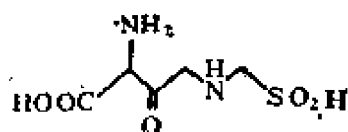


R - 葡萄糖基 复眼红素

R = -SO₃H 复眼色素 D

蛭肽 (arcamine) 一种二肽。

化学结构如图所示, 在稀碱水解下发生脱羧, 生成牛磺酸和甘氨酸。从蛭 (*Arca zebra*) 提取液经色谱法分离而得。一种鱼类引诱物, 浓度为 10^{-8}



克/升时即可引诱鱼类的摄食反应。

第一类决定电势离子 (potential determining ion of first kind)

见决定电位离子

第二类决定电势离子 (potential determining ion of second kind)

见决定电位离子

斜发沸石法 (clinoptilolite method) 一种以斜发沸石岩为提取剂直接从海水提钾的方法。斜发沸石岩是一种天然铝硅酸盐矿物, 它有一些物理化学性质很适于作提取剂, 例如它的硅铝比较高, 有较好的热稳定性, 有很强的耐酸性等等。用它从海水提钾时, 先将其粉碎成颗粒状态, 并用 100°C 饱和食盐水处理, 使其成为 Na 型 (斜发沸石为一种无机离子交换剂)。然后再让其与海水直接接触, 发生离子交换作用, 沸石中的一些 Na^+ 就换上了 K^+ , 待交换吸附饱和后, 再与 100°C 饱和食盐水接触, 于是从海水中吸附的 K^+ 大部分都进入饱和食盐水中。进一步把 K^+ 、 Na^+ 分开, 即得到 KCl 和再制盐。

这里采用了低温吸附、高温淋洗的方法。这是因为, 低温时有利于 K^+ 的吸附, 此时海水中的其他主要阳离子, 即钠、钙和镁的水合离子, 由于其水合强烈, 直径大, 而不易进入斜发沸石的通道和空穴中。在高温条件下, 这三种离子水合程度降低, 则有利于它们进入斜发沸石中, 与钾离子的吸附竞争, 而易于将其从斜发沸石中交换出来。

为了得到含钾高的溶液, 必须使沸石的吸钾量提高, 为此可采用叠加吸附

的方法。即使用一些中间物料,其含钾量依次递增,它们在吸附过程中被用掉,又能在吸附、淋洗过程中重新生产出来。

本法的缺点是从海水中直接生产钾的成本较高。

铵态氮 (ammonium nitrogen)

NH_4^+-N ,

见氮。

铒 (erbium)

“见镧系元素”。

铕 (europium)

见“镧系元素”。

铜 (copper) 关于海水中溶解态铜各种形式的分布有几种不同的计算结果,表中所列是各种形式铜占总无机铜的百分数:

从新西兰到 69°S 的表层海水中铜的浓度为1—3纳摩尔/千克。由于有上升流,这个地区表表层营养盐浓度有明显变化,而且发现铜和硝酸盐有显著的正相关关系;在 23°N 到 47°N 之间的东部大西洋,铜的浓度是1.4到3.6纳摩尔/升,而且随深度而变化;太平洋温跃层以上铜的浓度是1.5纳摩尔/千克,温跃层以下是4.5纳摩尔/千克。在温跃层下,铜的浓度随深度增加而增加。

海水中铜的主要来源:河流 6.3×10^{12} 克/年(其中溶解态的为 6.1×10^{10} 克/年);海底间隙水扩散 4.7×10^{11} 克/年;防污涂料溶出 2.1×10^{10} 克/年;雨水 1.3×10^{10} 克/年;污水 1.7×10^{10} 克/年;倾倒含铜污物 25×10^{12} 克/年。

铜对海洋生物是一种必须的元素,但高浓度的铜对海洋生物却是有毒的,因而广泛用于防污涂料,防止海上舰船及有关设备上附着生物的生长。

Cu^{2+}	CuOH^+	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	CuCl^+	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$	CuCO_3	著 者
0.7	4	—	6	65	22	D.戴尔深和 M.怀特堡
17	22	—	10	—	49	S.阿兰德
0.3	1	94	0.4	—	4	L.H.张等

铜在海水中的逗留时间估计是3000年。

铜-硫酸铜电极 (copper-copper sulfate electrode) 是适用于现场测量钢铁构筑物电势的一种参比电极。其组成是把铜棒或铜片浸在塑料管里的硫酸铜溶液中,通过塑料管头部的软木塞或陶瓷隔膜与被测物体相靠近。实用中为了电势稳定和延长寿命,经常采用铜网或铜管制作电极。溶液采用饱和硫酸铜,并且加入固体硫酸铜以维持溶液的

饱和度。25℃时,铜-硫酸铜(饱和)电极电势为0.316伏,温度系数约+0.9毫伏/度。其重现性虽然不及甘汞电极和银-氯化银电极,但具有简单易制、结构坚固和寿命较长等优点。对土壤、淡水和咸水中钢铁结构的现场电势测量,常用它作为参比电极。有时也用于海水和海泥环境。在此情况下,相对该电极的阴极保护电势(见阴极保护)约为-0.86伏。测量铝合金构件的电势,不宜使用铜-硫酸铜电极作为参比电极,以

免铜离子渗出后促进铝合金腐蚀。

铜绿 (patina) 长期暴露在大 气中的铜表面上逐渐生成的暗绿色或蓝绿色腐蚀产物(见腐蚀产物),其主要成分是碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)。其组成与铜材和大气环境有关。这种铜锈结构致密,具有防腐蚀性,故常用铜皮做为建筑装饰材料。

铟 (indium) 一种痕量元素。它在海水中主要的溶解形式是 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

A.D.马修斯和J.P.赖利测得北威尔士沿岸水中铟五次平均值为 10.5 ± 0.5 皮摩尔/升。北大西洋某站铟的垂直分布如表所示。从表中的数据可以看出,大西洋水中铟含量比近岸低。

深度(米)	2	500	1000	2000
浓度(皮摩尔/升)	2.7	1.9	0.87	0.96

海德斯分析了海洋断面地球化学计划(GEOSECS)的一些水样后,认为铝和硅的垂直分布并不一致,控制铝的是无机过程。

盐度大于34的北海表层水中,铝的浓度是56纳摩尔/升;地中海的浓度也差不多;在科西嘉附近,表水浓度约90纳摩尔/升,在40—80米之间的温跃层,约为35纳摩尔/升,在600米深处增加到185纳摩尔/升。D.J.海德斯发现,水样酸化后,由于沾污,数据离散很大;未经酸化的样品离散较小,铝的浓度随深度有规律地变化。但是样品储存试验表明,未经酸化的样品数据偏低。只有一20℃冰冻的样品,在储存过程中没有变化。太平洋铝浓度比大西洋低,可能是由河水输入太平洋的铝相对地比大西

铝 (aluminium) 虽然是地球上丰度最大的元素之一,但在海水中却是一种痕量元素。它主要是由陆地的岩石风化后通过河流和风进入海洋的。因而颗粒态铝可以作为河水和海水混合的示踪剂。

海水中溶解态铝主要的存在形式是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。

S.卡斯且托和R.瓦拉斯特发现铝的分布与硅及无机结合氮相似。这说明浮游植物能从海水中摄取铝,在浮游植物死亡沉降时,将铝从真光层中移走。人工海水中浮游植物的培养实验表明,硅藻能将加入高达925纳摩尔/升的铝降低到 $<20 \pm 20$ 纳摩尔/升,进一步证实了浮游植物摄取海水中铝的作用。D.J.

洋低的缘故。

铝在海水中的逗留时间大约是250年

铊 (thulium)

见“镧系元素”。

铪 (hafnium) 一种痕量元素。它在海水中的存在形式是 $\text{Hf}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Hf}(\text{OH})_4^-$ 。尚不知道它在海水中的确切浓度,其浓度低于40皮摩尔/千克。

铬 (chromium) 在海水中它有三价和六价二种价态。无论在充氧还是缺氧条件下,三价铬都以羟基络合物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 的形式出现;六价铬是 CrO_4^{2-} 。虽然海水中热力学稳定

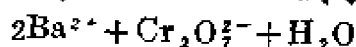
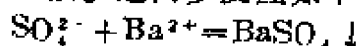
形式是 CrO_4^{2-} ，在真光层中还是能明显地测到三价铬。在缺氧水中，六价铬被还原成三价铬。如，在萨尼奇湾表层充氧水中，溶解铬几乎全是六价的；在充氧水和含硫化物水的界面上，三价铬变得比较多了；在缺氧水中，它占主导地位，但溶解态铬减少而颗粒态铬增多了。这是因为三价铬的羟基络合物容易吸附到颗粒物上。

J. P. 坎皮尔和 P. A. 耶茨测得西北大西洋二个站的表层水中铬的浓度是 3.5 纳摩尔/升，在 3000 米处为 5 纳摩尔/升，在此深度下其浓度又稍微降低了一点。磷酸盐、硅酸盐和铬的浓度明显地相关，硅和铬的相关性更好一些。

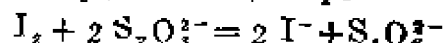
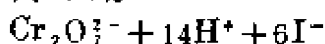
D. 格里茂特和 G. 米恰特测到赤道太平洋水样中总溶解铬的浓度要高得多，其范围是 6.7—10.6 纳摩尔/升。他们声称，其中大多数是三价铬。

海水中铬的逗留时间是 1.1×10^3 年。

铬酸盐滴定法 (chromate titration) 一种测定海水中硫酸根离子浓度的方法。向海水样品加入过量的氯化钡标准溶液，以沉淀其中的硫酸根离子，搅拌后静置片刻，再加入标准重铬酸钾溶液。这两步反应如下：



然后在滤液中加入碘化钾溶液，使与多余的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应，再用硫代硫酸钠滴定游离的碘：



此法比常用的硫酸钡沉淀重量法为好，后者很费时间，且不能在野外条件下操作，因为它的沉淀物必须在高温下灼烧和高度精确的称量等等。本法不需要事

先将海水中其他盐从溶液中分离，故较为快速。并且与重量法得到的结果比较，其重现性和准确度都好。

铯 (caesium) 一种微量元素。它在海水中的存在形式是 Cs^+ 。

海水中的铯有二个来源，一是岩石风化，二是核裂变产生的 ^{137}Cs 。所以研究影响铯分布的各因素对确定 ^{137}Cs 的行踪有重要意义。

E. 博尔特等人分析了大量的大洋水样，确定海水中铯的平均浓度是 2.3 纳摩尔/升。J. P. 赖利和德田测得海水中铯的浓度是 4.14 ± 0.45 纳摩尔/升，没有发现铯含量随深度变化和季节变化。

铯在海水中的逗留时间约为 5.6×10^5 年。

铯-137 (^{137}Cs) (caesium-137) 铯的一种放射性同位素，和 ^{90}Sr 一样，同是核武器爆炸后 10—20 年中的两种主要放射性核素，半衰期为 30 年， ^{137}Cs 与 I 的化学性质相似， ^{137}Cs 易累积在肌肉等软组织中，不易自人体中排出，对人体健康危害很大。所以，它和 ^{90}Sr 同是海洋环境中研究和监测的主要放射性核素。通常用 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 含量表示核试验降落物的状况。

按照海水中 ^{137}Cs 含量， $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 的比率，以及海洋占整个地球的面积，累计到 1969 年底降落在海洋的 ^{137}Cs 为 1200 万居里。

海洋中的 ^{137}Cs ，除上述来源外，还来自原子核反应堆排放的废液。

海洋中的 ^{137}Cs 的分布规律与 ^{90}Sr 在各大洋的分布是基本一致的。从下表可看出，就海水所含 ^{137}Cs 的平均浓度来说，太平洋高于大西洋和印度洋，而在太平洋，其北部海水中 ^{137}Cs 含量又高

表层海水中 ^{137}Cs 浓度表

站 位	^{137}Cs 的平均浓度 (10^{12} 居里/升)
北大西洋	0.21(0.003—0.8)
南大西洋	0.11(0.03—0.32)
印度洋	0.16(0.03—0.24)
太平洋西北部	0.86(0.11—5.0)
太平洋西南部	0.13(0.02—0.32)
太平洋东北部	0.43(0.08—0.93)
太平洋东南部	0.14(0.05—0.53)
北 海	0.80(0.50—1.55)
波罗的海	1.10(0.56—1.6)
黑 海	0.75(0.11—1.25)
地中海	0.37(0.14—0.61)

于南部。同样，北大西洋海水中 ^{137}Cs 含量也高于南大西洋。

早期进行的海洋生物对 ^{137}Cs 的浓集能力的研究结果表明，对 ^{137}Cs 的浓集系数为10—100。似乎并不高，但是，根据佩特尔(patel, 1975)对印度孟买港海洋生物的调查发现，有一些瓣鳃类、甲壳类动物和浮游生物对 ^{137}Cs 的浓集能力是很强的。其中锯缘青蟹(*Scylla serrata*)和泥蚶(*Anadara granosa*)对 ^{137}Cs 的浓集系数高达 10^5 和 10^4 。

由于 ^{137}Cs 与K的化学性质相似，所以海洋生物 ^{137}Cs 含量又往往以铯单位C.U.(见“铯单位”词条)表示。

铯单位(cesium unit) 铯与钾是同族元素，在化学性质上很相似。它们在生物机体内的代谢特点及生物循环中的行径十分相似。对人体毒害很大的放射性核素 ^{137}Cs 在生物体中的累积程

度及其危害程度，与同时存在的钾的含量有密切的关系。因此，在估计人体中 ^{137}Cs 的绝对含量外，还要考虑与它同时存在的钾含量的相对关系。通常以“铯单位”作为相对含量的表示方法。一个铯单位等于1克钾中含有1PC(10^{-12} 居里)的 ^{137}Cs 。

铷(rubidium) 一种微量元素。它在海水中的存在形式是 Rb^+ 。

1955年A.A.斯梅尔斯和L.萨蒙首先测定了北大西洋水中铷的浓度是1.42微摩尔/升。1964年E.博尔特等在测定了大量大洋水后提出，海水中铷的平均浓度是1.46微摩尔/升(校正到盐度35)。J.P.赖利和德田测得的浓度是 1.40 ± 0.05 微摩尔/升(校正到盐度35)。他们分析了大量北大西洋表层、中层和深层水样，没有发现铷的浓度随深度变化的趋向，也未发现爱尔兰海水有变化。

近来发现热液活动输入海洋的铷是河水输入量的4—7倍，因而铷在海水中的逗留时间是 $(0.6—1.9) \times 10^6$ 年。早先的估计是 4.5×10^6 年。

铷-87(^{87}Rb) (rubidium-87) Rb的放射性同位素，半衰期为 4.7×10^{10} 年， β 放射体，子体为 ^{87}Sr 。海水中Rb的浓度平均为120微克/升，如果认为海水中 ^{87}Rb 的丰度与岩石相同，即27.85%，那么， ^{87}Rb 浓度就是33微克/升。它在海洋中产生的放射性为 2.9×10^{-12} 居里/升，还不到 ^{40}K 放射性的1%。它在测定海生矿物地质年代方面可能是有用的。

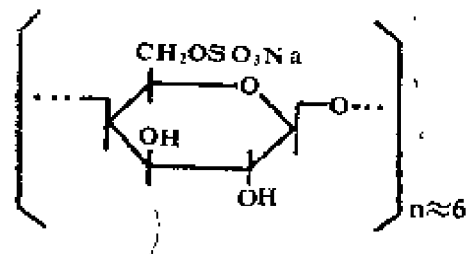
银(silver) S.阿兰德认为其存在形式的分布是： AgCl_2^- 占54%， AgCl_3^{2-} 占24%， AgCl_4^- 占17%。

南太平洋(20°S , 160°W)银的浓度大致随深度以线性关系增加，表层0.5

皮摩尔/千克, 3500米增加到34皮摩尔/千克。北太平洋 (14°N , 160°W) 表层为1皮摩尔/千克。

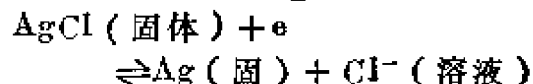
皮银在海水中的留时间估计是5000年

银杏藻胶 (iridophycin) 存在于银杏藻 (*Iridaea*) 的一种硫酸多糖。可用热水提取, 提取液加乙醇沉淀而制得。基本化学结构是由1, 4结合的D-吡喃半乳糖单元构成糖链, C_6 上连接一个硫酸酯基, 并以金属盐 (如钠盐) 形式存在。也有认为是由D-吡喃半乳糖



单元以 β -1,4糖苷键连接而成。白色粉末。非还原性。 $[\alpha]_D^{+69.2^{\circ}}$ 。主要用途是作为食品稳定剂。银杏藻主要产于美洲西海岸。已有小规模工业生产。

银-氯化银电极 (silver-silver chloride electrode) 在银棒上镀上一层氯化银, 然后把它浸在氯化物的溶液中, 即为银-氯化银电极。其反应为:



25 $^{\circ}\text{C}$ 时此电极的标准电极电势为0.2224伏。

银-氯化银电极容易制备, 在海水中也比较稳定, 因此常做为参考电极而用于海水分析。

氩 (krypton) 稀有气体元素之一, 符号Kr, 原子序数36, 每100升空气中约含氩0.114毫升, 每千克盐度为35的海水约含2—4毫微摩尔 (相当于 $5-9 \times 10^{-5}$ 毫升)。海水中氩的溶解度见下表。表中溶解度值是总压力为760毫米汞柱, 相对湿度100%, 单位是毫微摩尔/千克, 氩含量的自然对数值与绝对温度呈平方反比, 与盐度呈反比。

氩能吸收 x 射线。可用作 x 射线工作的遮光材料, 也可填充电离室以测量宇宙射线。

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	纯水	盐 度						
		10	20	30	33	35	37	40
0	5.8	5.2	4.8	4.4	4.2	4.1	4.1	4.0
5	4.9	4.5	4.1	3.7	3.6	3.6	3.6	3.4
10	4.2	3.8	3.5	3.2	3.1	3.1	3.0	3.0
15	3.6	3.3	3.1	2.8	2.8	2.7	2.7	2.6
20	3.2	2.9	2.7	2.5	2.5	2.4	2.4	2.3
25	2.8	2.6	2.4	2.3	2.2	2.2	2.1	2.1
30	2.5	2.3	2.2	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9

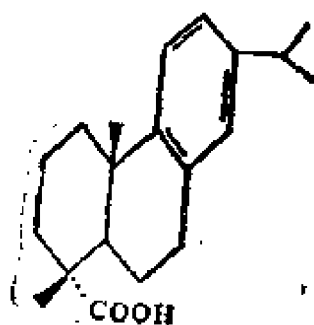
理(见海水预处理)的一个步骤。主要指脱除海水中的 CO_2 和 O_2 等。脱去 CO_2 能避免生垢(见垢),脱去 O_2 可以减轻设备腐蚀。

向海水加入硫酸,使其pH为4—5,此时 HCO_3^- 就变成游离的 CO_2 ,再经脱气装置,就可以将其除去。

海水中溶解氧含量与温度和 O_2 的分压有关。常温常压下, O_2 含量为8 ppm左右,脱 O_2 后,要求达到10—1 ppb。脱气操作常于真空脱气塔中进行,并需先把海水预热,因为 O_2 含量随温度升高和压力降低而减小。

脱气防蚀法 (deaeration method for corrosion control) 为了防止和减轻金属设备的腐蚀,采用物理、化学方法除去海水中溶解的氧、二氧化碳、硫化氢和氨等有害气体,称为脱气防蚀法。物理脱气法主要是减压和加热。化学脱气法是用药剂除去有害气体。例如添加联氨、亚硫酸钠等还原剂除去溶解氧,加酸驱除二氧化碳和硫化氢,加碱驱除氨等。在蒸馏法海水淡化过程中,采用酸化和减压加热等措施,预先驱除海水中的二氧化碳和氧等腐蚀性气体,能够有效地减轻金属腐蚀而延长设备的运转周期。

脱氢松香酸 (dehydroabietic



acid) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$,一种二萜系酸。无色晶体。熔点 173°C 。 $[\alpha]_D^{25} + 60^\circ$ (乙醇)。难溶于水,易溶于乙醇和乙醚。存在于海洋沉积物中,浓度范围为0.2—20微克/克。为松香酸的脱氢产物。它经脱氢和脱羧后能转化为芳香烃萜烯。为陆地树脂质植物的特征物质,在海洋有机地球化学的研究中作为一种陆源标示物。

脱盐 (desalination) 1966年创刊。最初几年不定期出版,1972年(第10卷)起改为双月刊。小刊名为《国际脱盐与净水科学与工艺学杂志》,荷兰出版。主要发表脱盐与净水方面的原始研究论文,各种淡化方法现状与展望的评述性文章,以及研讨各种脱盐装置与操作技术方面的论著。论题也包括利用反渗透、电渗析和超滤等方法进行水处理等等。各文均有英文摘要。

脱脂 (degreasing) 泛指除去物质中或物体上的脂肪和油污。为提高金属制件耐蚀性而进行酸洗、氧化、电镀和涂漆等表面处理,以及维护保养机器而定期上油时,通常需要先清除油污。常用的脱脂除油方法有碱液浸洗法、乳化剂浸洗法、有机溶剂浸洗法、气相除油法和电解除油法等。对于精密仪器,最好使用轻汽油、石油醚或甲苯等有机溶剂清洗。对于结构复杂的大型机器,最好使用三氯乙烯或全氯乙烯等有机溶剂进行蒸气法除油。电解除油法是将金属制件浸在除油剂中通电电解,其除油效果和速度比单纯浸洗高得多。按照制件本身在电解过程作为阴极或阳极,又可分为阴极电解除油法和阳极电解除油法。

脱锌 (dezincification) 合金材料(主要指黄铜)在腐蚀性介质中优先溶蚀锌的现象。它属于典型的组分选择性腐蚀(见选择性腐蚀)形式。黄铜在温度较高的氯化物介质中,容易发生这

种腐蚀。黄铜脱锌是海水冷却管破坏的重要原因。由于材质和介质不同,脱锌有两种类型。一种是局部型填塞状脱锌,即锌溶蚀后留下多孔状铜;另一种是均匀型层状脱锌,即铜和锌都溶解,随后铜又置换锌而沉积,该过程称为铜的二次析出。填塞状脱锌可以深入到材料内部,甚至穿孔,破坏性比较严重。含铜量较高的 β -黄铜和 $\alpha+\beta$ -黄铜比 α -黄铜更倾向于脱锌。黄铜中加入0.001—0.02%的砷可以显著减轻脱锌腐蚀,其原因可能是提高了铜二次析出的超电势(见超电势)。另外,在黄铜中添加锡、锑和磷等缓蚀元素,也有减轻脱锌的效果。使用含锌量少于15%的红黄铜则很少发生脱锌腐蚀。此外,适当使用缓蚀剂(见缓蚀剂)和阴极保护(见阴极保护),对于防止脱锌也有一定效果。

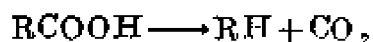
脱氮作用 (denitrification)

大洋中发生的一种过程。其中硝酸根离子(NO_3^-)被还原为一种气态的最终产物——氮(N_2),或氧化亚氮(N_2O);此过程是由细菌完成的,当溶解氧浓度很低时,细菌以硝酸根离子作为氢的接受体。

脱氮作用特别容易发生在封闭的海湾,峡湾和浅的海盆,这些海区的水与邻近的大洋水的混合作用受到阻碍。这里,硝酸根离子的浓度可下降到很低的水平,于是,硫酸根离子(SO_4^{2-})被用作呼吸中的一种氢的接受体。还原最终产物是硫化氢(H_2S)。脱氮作用也发生于热带东北太平洋的开阔大洋区,那里有上升流(参看氮的循环)。

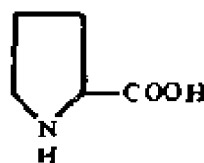
脱羧作用 (decarboxylation)

一种自羧酸分子的羧基中脱去二氧化碳的分解反应。通常在加热情况下进行,往往加催化剂促进反应。一般反应式为:



在海洋中为有机酸降解的一种天然过程。在海洋的自然条件下,脱羧作用一般是在脱羧酶的参与下或在沉积有机物质成岩过程中进行的,为生物化学或地球化学过程。例如由氨基酸脱羧形成胺、植烷酸脱羧形成植烷、脱氢松香酸脱羧最终形成萜烯等。

脯氨酸 (proline) 即四氢吡咯-2-羧酸。一种杂环族氨基酸。



L-脯氨酸为柱状晶体。迅速加热下于215—220°C分解。能溶于热

水和乙醇。微具甜味,有吸湿性。在碱性溶液中消旋化。 $[\alpha]_D^{25} -86.5^\circ$ (水), -60.4° (5N盐酸)。分布于多种蛋白质中。为海洋浮游生物中一种含量居中的氨基酸;也存在于海水、颗粒物和海洋沉积物中。

逸度 (fugacity) 理想气体的

化学势 μ (见化学势)可用下式表示:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P$$

式中 P 是气体压力, $\mu^0(T)$ 是压力 P 为1大气压时的化学势。

对非理想气体,必须对压力 P 作出校正,其化学势公式才能保存上述形式:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln \gamma P$$

式中 $\gamma P = f$,称为逸度,亦称校正压力,或有效压力,而 γ 相当于压力的校正因子,叫作逸度系数,它与温度和压力有关。

逸度系数 (fugacity coefficient)

ent)

见逸度

偏摩尔体积 (partial molarvolume) 溶液的组分*i*的偏摩尔体积 \bar{V}_i 由下式定义:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

式中*V*为该溶液的总体积,下标*T*、*P*、*n_j*分别表示温度、压力和*i*组分增加时*i*以外的其他组分的量保持不变。*i*的偏摩尔体积通常为其浓度的函数。为研究以水为溶剂的稀溶液,把无限稀时的 \bar{V}_i 值记作 \bar{V}_i^0 。在海洋化学上,把海水看作溶剂是有用的。据此,在特定浓度下的偏摩尔体积记作 \bar{V}_i^* ,在海水中无限稀的值为 \bar{V}_i^{*0} ,它与 \bar{V}_i^0 的值可能不同, \bar{V}_i^{*0} 与盐度有关。在大洋水中大部分有关碳酸盐体系的离子浓度范围内, \bar{V}_i^* 实际上与 \bar{V}_i^{*0} 是一样的。

\bar{V}_i 和 \bar{V}_i^* 常常比相应的摩尔分子体积小,电解质尤其是这样(见电缩作用)。当介质中离子之间生成的络离子和离子对可以忽略时,电解质的偏摩尔分子体积具有加合性。常常把电解质的偏摩尔分子体积看作是个别的阳离子和阴离子偏摩尔体积之和。对某一特定的离子假定一 \bar{V}_i^0 值,并用加合性原理,对其它各种离子的偏摩尔体积就建立一个标度。例如让 $\bar{V}_{H^+}^0 = 0$ (也可以采用其他方法)建立标度。F. J. 米勒罗把这种方法推广到海水,并建议 $\bar{V}_{H^+}^{*0} = -3.7$ 厘米³/摩尔离子。

离子的偏摩尔体积被看作是由两个主要部分构成的,即

$$\bar{V}_i^{*0}(\text{离子}) = \bar{V}_i^{*0}(\text{固})$$

$$+ \bar{V}_i^{*0}(\text{电})$$

式中 $\bar{V}_i^{*0}(\text{固})$ 是离子固有的摩尔体积(结晶的摩尔离子体积加上空间部分), $\bar{V}_i^{*0}(\text{电})$ 是电缩偏摩尔体积,即由于离子与水分子之间强大的相互作用所引起的体积减小(见电缩作用)。可把离子的偏摩尔体积与其结晶半径联系起来:

$$\bar{V}_i^{*0}(\text{离子}) = Ar^3 - \frac{BZ^2}{r}$$

式中*Z*是离子的电荷,*r*是结晶半径,*A*和*B*是常数。当离子由水转移到海水时,偏摩尔体积的总变化 $\bar{V}_i^{*0} - \bar{V}_i^0$ 用 $\Delta \bar{V}_i^{*0}$ (转)来表示:

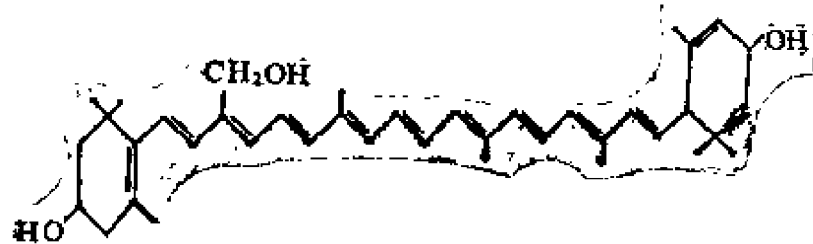
$$\Delta \bar{V}_i^{*0}(\text{转}) = 0.37 \times \frac{Z^2}{r} + 0.83$$

可用于与海水有关的大多数离子。海水中离子的偏摩尔体积比水中相应的值大,即海水比纯水压缩性小,具有较小的电缩作用。

绿刺参苷 (stichloroside) 从

绿刺参(*stichopus chloronotus*)体壁分离的一类三萜寡糖苷的总称。包括*A*₁, *A*₂, *B*₁, *B*₂, *C*₁, *C*₂六个成分,其分子式和熔点依次为:*C*₆₀H₁₁₀O₃₃·2H₂O, 213—215°C; *C*₆₂H₁₁₀O₃₃·3H₂O, 205—207°C; *C*₆₄H₁₁₀O₃₃·2H₂O, 270—271°C; *C*₆₆H₁₀₈O₃₃·H₂O, 265—266°C; *C*₆₈H₁₁₀O₃₂, 251—253°C; *C*₇₀H₁₀₈O₃₂, 250—251°C。结构式已经确定。具有抗真菌活性。

绿藻黄素 (Loroxanthin) 一种胡萝卜素。分子式C₄₀H₅₈O₅。存在于绿藻类的小球藻(*chlorella vulgaris*)、斜生栅藻(*scenedesmus obliqu-*



ue)、硬石莼(*ulva rigida*)和刚毛藻(*Cladophora trichotoma*, *C. oroides*)中。

绿藻素(chlorellin) 又称小球藻素。从绿藻类小球藻(*Chlorella vulgaris*)提取的一种具有抗菌作用的活性物质,对革兰氏阳性细菌和阴性细菌均有抑制作用。化学成分和结构未完全确定,可能是生物合成的高度不饱和脂肪酸或其光氧化产物。

维生素(vitamin) 旧称维他命。一类具生物活性的物质。生物生长和代谢所必需的微量有机化合物。存在于许多天然产物中。重要的维生素计有二十余种,其化学结构各异,通常根据溶解性能分为脂溶性和水溶性两大类。脂溶性维生素有维生素A、D、E、K等;水溶性维生素包括B族维生素和维生素C。B族维生素中有B₁、B₂、B₆、B₁₂、烟酸、叶酸、泛酸、生物素、胆碱等。多数维生素不能由高等动物自身合成,需从外界食物中取得。

在海水溶解有机物质中检出的维生素有B₁(硫胺素)、B₁₂和生物素。其浓度可用生物鉴定法直接在海水试样中测出。通常浓度很低,为毫微克/升级(见表),但对海洋生物的生长具有重要意义。据统计,在被研究的215种浮游植物中,需要维生素维持正常生长者有147种(占67%);其中要求B₁₂、硫

海水中维生素的典型浓度

深度(米)	维生素B ₁₂ (毫微克/升)	硫胺素 (毫微克/升)	生物素 (毫微克/升)
大洋水0—100	0.1	8	1.8
200—500	4.0		
>1000	1.0		
近岸水	2	15	3.8

胺素和生物素者分别为122种(57%)、82种(38%)和10种(5%)。维生素的存在与否能影响海洋植物的种类组成,是引发某些藻类开始大量繁殖和控制种演替的重要因素。

维生素在表层沉积物中的浓度较高,例如在太平洋表层沉积中三种维生素的浓度比在海水中约高2—3个数量级,在底质柱状剖面中随深度的增加而减少。

除异养微生物外,浮游植物本身也能合成某些维生素。一种藻能利用另一种藻分泌出来的维生素。

维生素B₁₂(vitamin B₁₂)

C₆₃H₈₈CoN₁₄P₄。又名钴胺素。含有钴离子和类似卟啉环系的复杂分子,是天然产物中结构最复杂的化合物之一。暗红色晶体。微有吸湿性。溶于水 and 乙醇。不溶于乙醚、丙酮和氯仿。易溶于

混合溶剂,如甲酚-四氯化碳或甲酚-丁醇等。它的人工合成于七十年代才获得成功,它的合成的研究导致有机化学中一个重要理论——分子轨道对称性守恒原理的发现。在自然界通常以辅酶的形式存在。

为海洋环境中研究较多的一种维生素。是许多海洋浮游植物生长所必需的一种微量成分。在海水中的浓度可用生物鉴定法直接测定。在近岸区含量较高;在近岸表层沉积中的含量比海水中高2—3个数量级;在水柱中的垂直分布有一特征的中层最大值。一般在大洋表层100米内的浓度不高于1毫微克/升,在200—500米内增加至3—5毫微克/升,超过1000米又降低至1毫微克/升左右。在阳光照射下易失去活性。主要由异养细菌合成,但某些海洋浮游植物也能生产维生素B₁₂。

维斯特, G. (Georg Wüst 1890—1977) 德国海洋学家。1925—1927年参加了“流星号”南大西洋的海洋调查。并参加调查报告的撰写工作。1938年参加“牛郎星号”墨西哥湾流的国际调查。1946年任基尔大学海洋研究所所长、基尔大学教授。与A.德凡特等一起发展海流环流理论。与海洋化学有关的研究是:从事位温、蒸发的实验式、氧极小层的无流面等研究;总结了自1873年以来主要海洋调查中的水团与营养盐、海洋生产力的关系。

强电解质 (strong electrolyte)

见电解质

强度性质 (intensive properties) 其数值与体系的数量无关的性质。例如温度、压力、密度等等。此种性质不具有加和性,其数值取决于体系自身的特性。

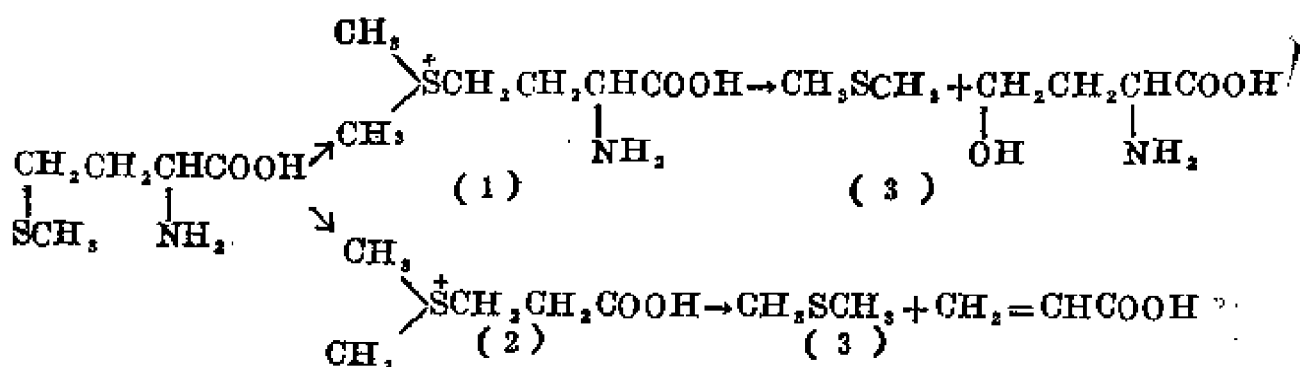
蛋白质 (protein)

由多种氨基酸按一定的排列顺序通过肽键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)相连而成的高分子化合物,结构很复杂。是生物体的一种主要组成物质,与生命活动有密切的关系。例如具有催化功能的酶、免疫功能的抗体、起输送作用的血液蛋白、具收缩功能的肌肉蛋白、某些激素、毒素等。按分子的形状可分为球状蛋白和纤维状蛋白;按组成可分为简单蛋白(仅由氨基酸所组成)和结合蛋白(由简单蛋白和非蛋白质物质结合而成,如色蛋白、脂蛋白、糖蛋白、核蛋白、磷蛋白等);按溶解度可分为白蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和不溶的硬蛋白等。蛋白质广泛存在于海洋生物、海水的溶解组分和颗粒物质中,为一种结合氨基酸。水解后生成游离氨基酸。

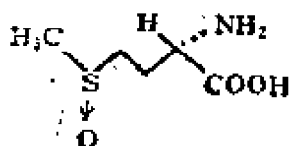
蛋氨酸 (methionine)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 。又称甲硫氨酸。

酸,即甲硫基丁氨酸。一种含硫氨基酸。L-蛋氨酸为无色晶体。熔点283°C(分解)。溶于水和热的稀乙醇溶液,不溶于无水乙醇、乙醚、石油醚和苯等有机溶剂。 $[\alpha]_D^{25} - 10.0^\circ$ (水), +23.2° (5N盐酸)。等电点5.7。分布于大多数蛋白质中(含量2—4%)。能维持机体的生长发育和氮平衡。D-蛋氨酸在生物化学方面也是有效的,因生物体内存在一种使D-体转化为L-体的酶。在海洋浮游生物的氨基酸含量较低,并少量存在于海水的结合氨基酸中。蛋氨酸通过生物学转化能形成S-甲基蛋氨酸硫离子(1)和β-二甲硫基丙酸-钙盐(2),再经酶促分解生成甲硫醚(3):



蛋氨酸亚砷 (methionine sulf-oxide) 一种藻类含硫氨基酸。



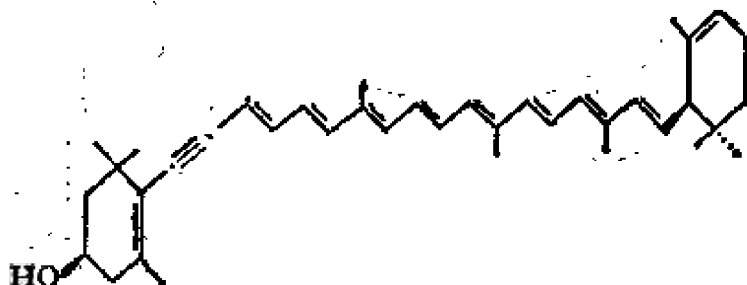
分子式 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ 。熔点 234°C (分解)。

$[\alpha]_D^{25} = -75^\circ$ (水)。与水合肼三酮呈正性反应。从红藻类蜈蚣藻 (*Grateloupia*

turuturu) 分离得到, 产率 0.03%。

隐藻黄素 (crocoxanthin) 一

种类胡萝卜素。分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}$ 。熔点 $163-165^\circ\text{C}$ 。主要存在于隐藻 (*Cryptomonas*)。也见于红胞藻 (*Rhodomonas*)。



12画

游离氨基酸 (free amino acid)

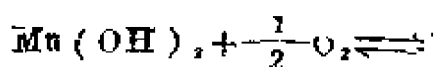
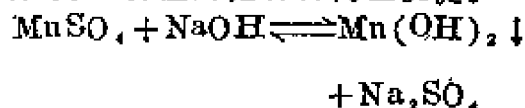
以游离状态存在的氨基酸。在海洋化学中一般指水样未经水解处理而直接测出的氨基酸。实际上包括一部分在试样处理和分析过程中由“束缚”态释放出来的结合氨基酸。海水中的游离氨基酸

多为蛋白质的水解产物, 主要是通过海洋生物的排泄和生物残骸的分解而生成的; 同时它又是海洋中异养生物的重要基质和浮游植物的一个可利用的氮源。能与其他有机组分发生反应形成复杂的缩聚物, 并能被颗粒物所吸附。为溶解有机物质中的一种活泼组分。海水中个

别游离氨基酸的浓度范围一般为<1—10微克/升,总游离氨基酸为5—90微克/升。一般在近海或高生产力区的表层水中含量较高,波动较大,周转时间约为数天;在大洋深层水中含量很低,有时根本测不出某些个别氨基酸的存在。分析时通常是经色谱分离后用光度法或荧光法测定。氨基酸自动分析仪就是一种利用柱色谱原理的现代分析仪器。

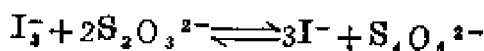
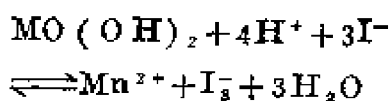
温克勒法 (Winkler method)

测定溶解氧含量的一种方法。此法系L. W. 温克勒于1888年创立,基于 MnSO_4 与 NaOH 所形成的氢氧化亚锰沉淀在碱性溶液中被海水中溶解氧定量地氧化为四价锰的化合物褐色沉淀:



$\text{MnO(OH)}_2 \downarrow$ (棕色沉淀)

MnO(OH)_2 在有碘离子存在下加酸予以溶解,并析出与氧等当量的游离碘,然后以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。反应式如下:



根据所消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度及体积计算溶解氧的含量。

该法受铁离子(三价和二价)、硫化物、亚硝酸盐、亚硫酸盐、游离氯及各种有机物等氧化还原性物质的干扰,氧化剂存在引起正误差,还原剂存在引起负误差。通常海水中上述氧化还原性杂质浓度很低,其干扰可不予考虑。但是

对海湾及近岸海水,由于受工业排污影响,其干扰往往不能忽略。排除干扰方法较多,可根据水样予以选择。例如:遇有亚硝酸盐存在,测定氧之前加入叠氮化钠破坏亚硝酸盐;若有 Fe^{3+} 存在,可加入掩蔽剂 NaF 或 H_3PO_4 ;若有硫化物存在,于测定前加入 HgCl_2 形成硫化汞沉淀,若水样中仅有微量硫化氢存在,用亚甲兰法(亚甲蓝)测定其含量,然后由测定溶解氧结果扣除。

温室效应 (greenhouse effect)

自19世纪中期以来,工业燃烧用煤及石油的数量不断增加,因此放入大气中的 CO_2 量在不断增加。据观测资料,19世纪大气中 CO_2 的浓度约为280ppm,现在已增加到320ppm。近年来测定结果表明,每年大气中 CO_2 的增加量约为0.2%左右。大气中 CO_2 含量对气温有一定影响,因为大气中 CO_2 能吸收地球上的长波回辐射, CO_2 的含量高,吸收回辐射的量就大,使地球散失的热量减小,结果温度增加这就是温室效应。据研究,大气中 CO_2 含量增加1倍,气温就能升高2.3°C。

温度 (temperature) 许多海洋化学的现象都与温度有关。海水的温度是重要的状态参数之一。它通常以摄氏温标(°C)表示,有时也用绝对温标(°K)。

现场温度T是用温度表在海洋中相当点测得的。

把海水从其实际存在的深度下绝热地转变为大气压条件下(即海面)时,海水所应有的温度叫作位温或简称位温。它是保守量不再因绝热过程而发生变化。

温标 (temperature scale) 是温度的标尺,为量度物体温度高低而对温度零点和分度方法所作的一种规定。是温度的单位制。日常用的旧温标有两

种：(1)摄氏温标：亦称百分温标，规定在一大气压下水的冰点为0度，沸点为100度，中间分为100等分，每等分代表1度。摄氏温度用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。例如摄氏28度记作 28°C 。(2)华氏温标：规定在一大气压下水的冰点为32度，沸点为212度，中间分为180等分，每等分代表1度。华氏温度用 $^{\circ}\text{F}$ 表示。例如华氏78度记作 78°F 。摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)和华氏度($^{\circ}\text{F}$)之间的换算关系为：

$$F = \frac{9}{5}C + 32, \text{ 或}$$

$$C = \frac{5}{9}(F - 32)$$

在工业生产和科学实验中现在都采用1968年国际实用温标，摄氏温标现已废弃不用。现在所用的摄氏温度是指国际实用摄氏温度而言。

湿式氧化法 (wet oxidation method) 又称湿式燃烧法，简称湿法。在湿态下进行氧化的方法。海水分析中常用此法氧化样品中的有机物质。为分析海水溶解有机物和颗粒有机物中元素含量的一种氧化方法。即在试样中加入一种选定的氧化剂，在适当条件下氧化后测定氧化的产物或氧化剂的消耗量。一般设备要求不高，操作比较简便；但试样易受沾污，氧化不易完全。因此分析者应选择强的氧化剂和最佳的氧化条件。

经常采用的氧化剂有过硫酸钾、高锰酸钾、过氧化钾、重铬酸钾-硫酸、银催化的重铬酸钾、银催化的过硫酸钾等。

光化学氧化法也属湿式氧化。

富锌底漆 (zinc rich primer)

含85—95%锌粉作为防锈颜料的防锈

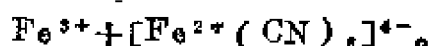
底漆。锌粉具有牺牲阳极（见牺牲阳极法）的性能，故称之为电化学防锈涂料。锌粉的腐蚀产物（见腐蚀产物）是氢氧化锌（或水合氧化锌），具有防锈颜料和封闭漆膜的作用。因此防锈效果较好，使用寿命较长。按照粘结剂的种类，富锌底漆可分为两类：1.有机富锌底漆。主要采用环氧树脂作为粘结剂，有时也采用聚氨酯或氯化橡胶等。该涂料适用于海洋大气和海水中。2.无机富锌底漆。主要采用水玻璃、硅酸酯和海藻酸钠作为粘结剂。涂施无机富锌底漆时要求严格的表面预处理，如喷砂除锈。它适用于各种海洋环境。若与耐海水性能好的面漆相配合，效果则更好。用铝粉代替锌粉制成的底漆称为富铝底漆。

惰性气体 (inert gas) 亦称稀有气体。周期系零族元素，包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)和氧六种。其中氧为放射性元素。它们都是单原子分子，化学性质很稳定，一般不易与其他元素化合。海水中这六种惰性气体都有一定数量存在。

惰性电极 (inert electrode) 由铂或其他惰性物质构成的电极。本身不参与电极反应，只起导电作用。

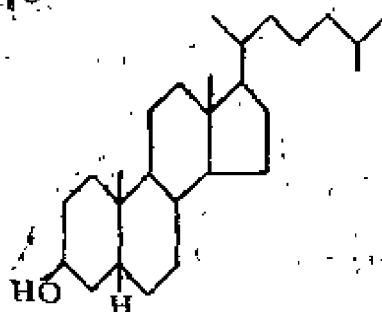
普鲁士蓝 (prussian blue) 三价铁盐（含有铁离子 Fe^{3+} ）和亚铁氰化钾（含有亚铁氰根离子 $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）反应所得的蓝色沉淀。二价铁盐（含有亚铁离子 Fe^{2+} ）和铁氰化钾（含有铁氰根离子 $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ ）反应，也得蓝色沉淀，称为“滕氏蓝”。实际上亚铁离子和铁氰根离子将依下式进行氧化还原反应：





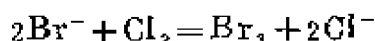
因此,所得的蓝色沉淀和普鲁士蓝一样,都是亚铁氰化铁 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_x$ 的水合物。其中还有可溶性部分,组成是亚铁氰化铁钾 $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ 。在分析化学上可用亚铁氰化钾检验铁离子 (Fe^{3+}),用铁氰化钾检验亚铁离子 (Fe^{2+})。在工业上亦称“铁蓝”或“华蓝”,用作油漆、油墨等的蓝色颜料。

粪甾醇 (coprostanol) 无色
 $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$

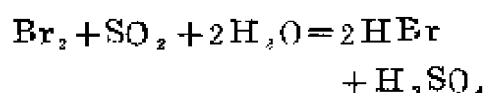


晶体。熔点 101°C 。难溶于水,易溶于乙醇、苯、氯仿、乙酸乙酯等有机溶剂。有旋光活性, $[\alpha]_D^{25} + 28^\circ$ (氯仿)。常存在于河口、近岸水域中,为海洋受粪便污染的一种指示物。

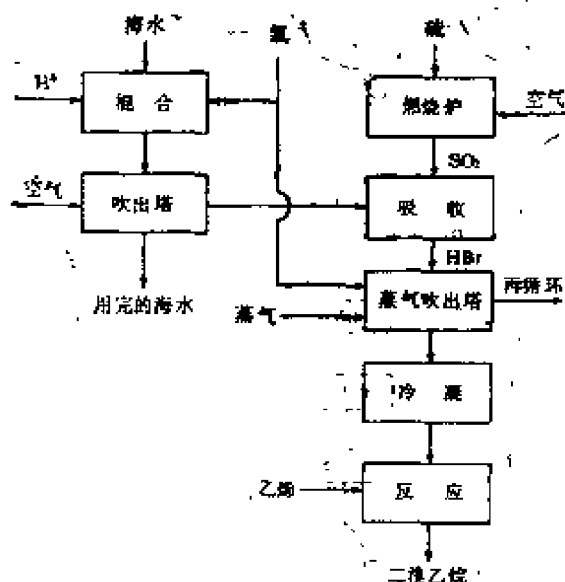
道吹出法 (Dow blowing out process) 亦称空气吹出法,是一种海水提溴的方法。如图所示,先通入氯气 (Cl_2) 将海水中的 Br^- 氧化成游离的 Br_2 :



此时为了防止 Br_2 的水解,还要加酸(一般为浓硫酸)使海水酸化 ($\text{pH} = 3.5$)。第二步将酸化氧化过的海水转移到吹出塔中,通入空气将 Br_2 吹出。由于溴蒸气与大量空气混合,后者防害前者冷凝变成液态溴,故第三步采用二氧化硫吸收法将其变成 HBr :



在吸收溶液中 HBr 的浓度可达 20%。

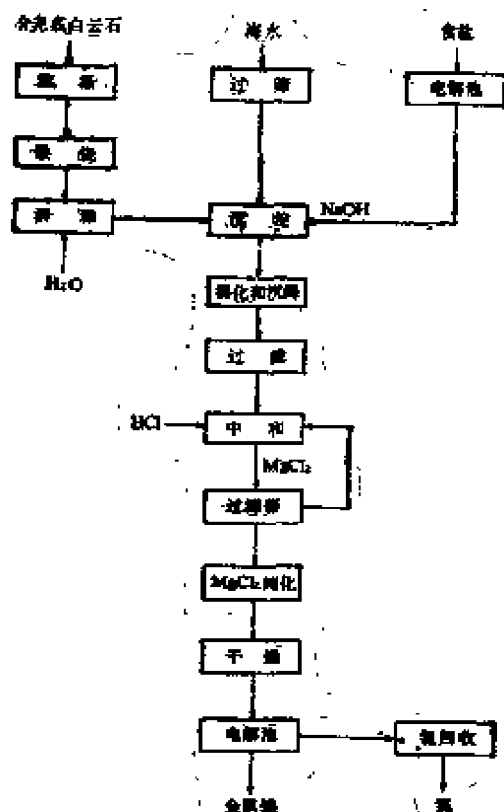


道吹出法流程图

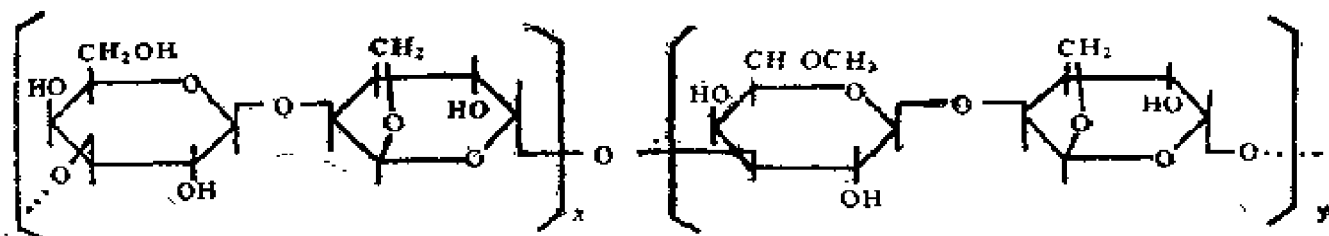
最后再次用氯气将 HBr 氧化成 Br_2 , 在蒸气吹出塔中,通入水蒸汽加热,使吸收溶液沸腾,让蒸出来的溴冷凝就得到液态溴。亦可以让溴与乙烯反应生成二溴乙烷,剩余的酸可以再循环用以酸化海水。

这种方法最初是 1896 年由美国道工程师提出的,故称道吹出法,是目前世界上海水提溴的最佳方法。

道法 (Dow process) 一种从海水生产金属镁的方法。1915 年由美国道化学公司研制而成。其流程如图所示。先用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 NaOH 作沉淀剂,从海水中生产 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (详见海水提镁)。将此 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用 HCl 中和得到 MgCl_2 ,滤出后加以纯化,再经干燥脱水,即可送到电解池中电解。电解产物就是金属镁。氯为副产品。



琼胶 (agar, agar-agar) 从石花菜 (*Gelidium*) 和江蓠 (*Gracilaria*) 等红藻提取的一种多糖混合物。主要成分包括琼胶素和琼胶酯两种。琼胶素为中性直键多糖，由1,3结合的 β -D-吡喃半乳糖和1,4结合的3,6-内醚-2-L-吡喃半乳糖单元交替结合而成，其中还含有不同比例的6-O-甲基-D-吡喃半乳糖。结构式如图所示：琼胶酯为酸



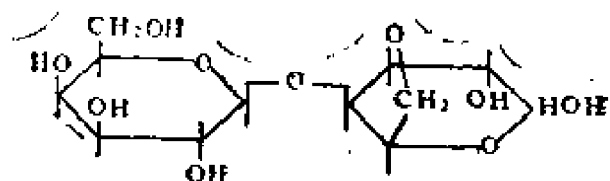
性多糖，基本结构与琼胶素相似，但含有硫酸、D-葡萄糖醛酸和丙酮酸等酸性

基团。硫酸含量3—10%。丙酮酸可能结合在D-半乳糖的C₄位或C₆位。准确的结构尚不清楚。

琼胶在藻体内作为细胞成分存在。提取方法依原料海藻而有所不同，大致包括海藻漂白、洗涤、热水提取、胶液过滤、凝固、冻结、融化、脱水脱色和干燥等步骤。江蓠琼胶常加以碱处理步骤，以增加产品的凝胶强度。

琼胶通常为白色至微黄色固体。不溶或微溶于冷水，缓慢溶于热水。1—2%热溶液冷却后能生成高强度的凝胶，凝固点32℃，融化点85℃。不溶于有机溶剂、难溶于硝酸钾以外的其他盐溶液中。主要用作抗菌素工业和微生物研究的培养基、食品凝胶剂和澄清剂、纺织造纸浆料、化粧品乳化剂和稳定剂，以及制药原料。

琼胶二糖 (agarobiose) 一种



二糖，可由琼胶加酸部分水解得到（见琼胶）。分子式C₁₂H₂₀O₄。化学结构为4-O-(β -D-吡喃半乳糖基)-D-3,6-内醚-L-吡喃半乳糖。[α]_D-5.8°

(水)。

琼脂糖 (agarose) 又称琼胶

素。琼胶的一个主要成分(见琼胶),可用乙酰化-氯仿分级法、二甲基亚砷法、聚乙二醇法和十六烷基氯化吡啶法加以分离而得。白色无定形粉末。广泛用于电泳、凝胶层析、固相酶和亲和层析,作为临床化验、生化分析,蛋白质、酶、抗体、病毒和多糖的分离提纯以及药物制备。

琼斯-多尔方程 (Jones-Dole's equation)

见粘度

超电势 (overpotential)

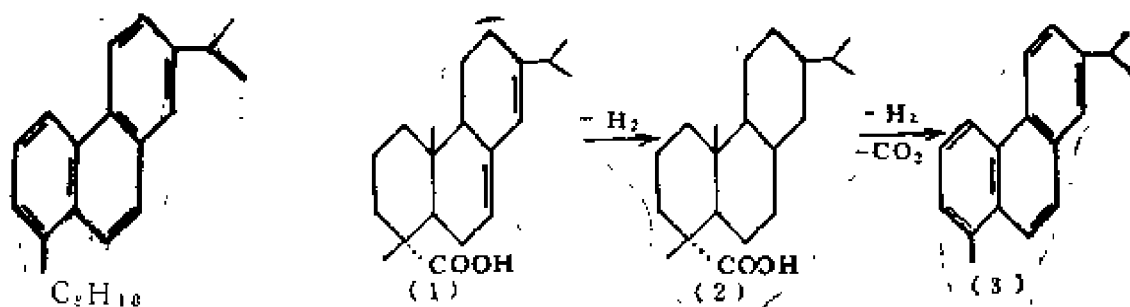
见极化。

超铀元素 (transuranic elements) 周期系中原子序数大于92(即

铀)的元素的统称。它们绝大多数是由人工方法制得的放射性元素,如镅、锔等。

超微量分析 (ultra-micro analysis) 一般指分析试样少于0.1毫克的化学分析方法。

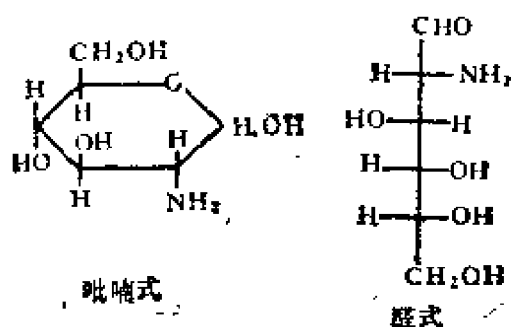
苾烯 (retene) 即1-甲基-7-丙基异菲。海洋沉积物中存在的一种多环芳烃。无色晶体。熔点99℃。据研究,它的前身物为来源于陆地植物的一种环状二萜系化合物松香酸(1),经脱氢反应转化为脱氢松香酸(2)后,再经脱羧和脱氢反应而形成苾烯(3):在海洋沉积物有机化学的研究中作为一种陆源标示物。



葡糖胺 (glucosamine)

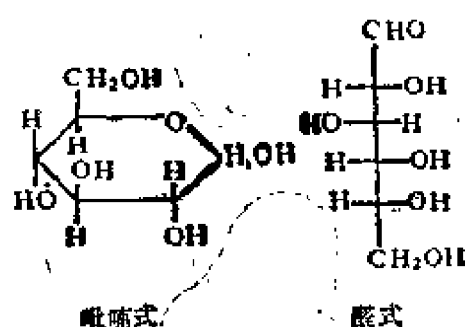
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ 。又称氨基葡萄糖,即2-脱氧氨基葡萄糖。为一种常见的氨基糖。以聚合物或衍生物的形式存在于甲壳动

物、昆虫、霉菌和细菌的细胞壁中。甲壳质(N-乙酰氨基葡萄糖的缩聚物)水解时即生成氨基葡萄糖。自乙醇溶液中结晶者为β-式,熔点110℃(分解), $[\alpha]_D^{20} + 28^\circ$ (开始)→ $+47.5^\circ$ (最后)(水);α-式熔点88°, $[\alpha]_D^{20} + 100^\circ$ (开始)→ $+47.5^\circ$ (最后)(水)。溶于水和热甲醇,微溶于乙醇,不溶于乙醚、氯仿。为海水、颗粒物和海洋沉积物中的一种微量有机组分。海洋试样中的含量可经水解和阳离子交换柱分离后,用光度法测定。



葡萄糖 (glucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

一般指D-葡萄糖。又称右旋糖。自然



界分布最广的一种己醛糖。存在于葡萄等水果、植物种子、叶、根、花，以及动物体血液、淋巴液、脊髓液中。无色晶体。溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。 α -式的熔点 146°C ， $[\alpha]_D^{20} + 111.2^{\circ}$ （开始） $\rightarrow +52.5^{\circ}$ （最后）（水）； β -式的熔点 150°C ， $[\alpha]_D^{20} + 17.5^{\circ}$ （开始） $\rightarrow +52.5^{\circ}$ （最后）（水）。在海洋浮游生物中的含量仅次于半乳糖，而高于甘露糖、核糖、木糖、岩藻糖、鼠李糖、阿拉伯糖。并广泛分布于海水、颗粒物和沉积物中。在海水中周转较快，浓度波动较大，一般可用生物鉴定法和酶促法直接测定。在海水的pH下能发生差向异构化作用。海洋沉积中葡萄糖的相对含量可作为估计陆源物质输入的重要参数；在典型的海洋沉积物中，在总糖中所占的比例较低（一般为15—25%），而在陆源沉积物中的比例却很高（约为70%）。

联合国环境规划署 (United

Nations Environment Programme, UNEP) 根据1972年6月联合国人类环境会议的建议，随后成立的联合国专管环境规划方面的机构，简称环境规划署。它的总部设在肯尼亚首都内罗毕。

环境规划署设有全球环境监测系统，该系统的目的在于探测人为的或自

然的、可能危害人类幸福的即将来临的环境变化，以便为各国政府立即采取防范行动提供依据。

联合国大会决定于1975年1月起建立联合国生境和人类住区基金会，置于环境规划署的权力之下。该基金会的主要目标是提供技术和财政援助，旨在加强有关改进人类住区的国家环境方案，尤其是发展中国家的方案。1976年5月31日至6月11日联合国人类住区（生境）会议在加拿大温哥华举行。会议提出了一个改善人类住区的生活质量的详细行动纲领。鉴于在全世界都市化正在加速进行，这种行动已成为迫切的需要。

联合国教育、科学及文化组织

(United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UNESCO) 成立于1946年11月4日，是联合国宪章所称的“专门机构”之一，简称“教科文组织”。这种政府间机构是单独的独立组织，通过联合国经济及社会理事会的协调机构同联合国与其他专门机构合作。

它的宗旨是增进各国在教育、科学、文化的交流方面的合作，以促进对正义、法治及联合国宪章确认的全世界人民不分种族、性别、语言或宗教均得享受的人权和基本自由的普遍尊重，以期对世界和平与安全作出贡献。

为实现其目标，教科文组织执行两条并行不悖、互相补充的行动路线：在其职权范围内进行智力方面的国际合作，以及开展促进发展的业务活动，这包括社会、文化及经济诸方面。

这一行动大致分为以下几类：普及并指导教育，使各国人民更有效地掌握自己的发展事业；协助各国建立科学技术基础，使各国均能更好地利用自己的资源；鼓励民族文化价值准则并保护文

化遗产,以便从现代化得到最大的利益,又不丧失文化特性和多样性;发展交流促进情报的均衡交换,发展汇集全世界知识的情报系统;发展实现人权、正义及和平的工具——社会科学。

教科文组织的组织机构包括:

大会 由成员国代表组成,每两年举行一次会议来决定教科文组织的政策、计划和预算。

执行局 由大会选举四十五名成员组成,每年至少举行三次会议,执行局负责监督大会通过的计划的执行。

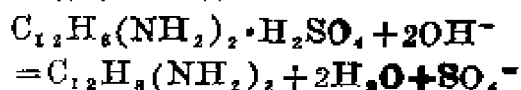
秘书处 由一名总干事和一批国际工作人员组成,负责执行计划。

总部 设在法国巴黎。

1960年教科文组织下设了政府间海洋学委员会(见“政府间海洋学委员会”)。该委员会的主要活动是开展国际性的海洋调查活动。它在海洋环境的全球污染调查方面,起着规划、组织、实施等多方面的作用。

联苯胺法 (benzidine method) 测定 SO_4^{2-} 含量一种方法。

1937年J.高兰等提出,1959年海洋学院无机分析教研室将此法用于海水分析。海水中硫酸盐与盐酸联苯胺作用,生成微溶性硫酸联苯胺。沉淀分离后,溶于热水中,以酚酞作指示剂,用NaOH标准溶液滴定



溶液由无色呈淡粉红色,指示滴定终点到达。即可计算海水中硫酸盐含量。

方法快速,精度较高,偏差在0.5%以内,准确度为0.5%左右。

斯特恩层 (stern layer)

见双电层

棱晶取样法 (prism sampling

method) 用锩棱晶收集表面膜样品的方法。七十年R.E.贝尔首先用于天然水的取样和分析。将一块已按光学要求处理过的清洁锩棱晶($5 \times 2 \times 0.1$ 厘米)沿主轴垂直方向浸入水面,并沿同一方向仔细取回棱晶,有机膜便附着在棱晶的表面上,可直接用内反射红外光谱法作分析;同时能测定棱晶上被吸附物的表面张力、膜厚度、表面电位和折光指数。一次浸入后所吸附的样品,只代表水面上一个有机单分子层。若在浸取样品后使棱晶干燥,则可在同一棱晶上收集多层单分子膜。由于不须转移样品即能进行分析,样品受沾污的可能性较小。自天然水体中收集的物质通常是混合物,因此光谱数据只能提供主要有机基团的信息,不能对具体化合物作出鉴定;根据天然水表面光谱数据的时空变化,可作为一种定性监测的手段。

植烷 (phytane) $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ 。

学名为2,6,10,14-四甲基十六烷。一种具有规则甲基支链的类异戊二烯烃。无



色液体。沸点 179.5°C (15毫米汞柱)。比重0.803($0/4^\circ$)。难溶于水,易溶于石油醚、热乙醇和醋酸。普遍存在于海洋沉积和陆相沉积中,并在海水和某些海洋生物中检出。来源于叶绿素,由叶绿素的植基侧链经地球化学或生物化学过程转化而成。叶绿素降解生成植醇,后者脱水形成植二烯,再通过氢化作用而形成植烷。植醇还可通过二氢植醇还原为植烷。在海洋沉积有机化学和有机地球化学的研究中作为一种生源标示物。

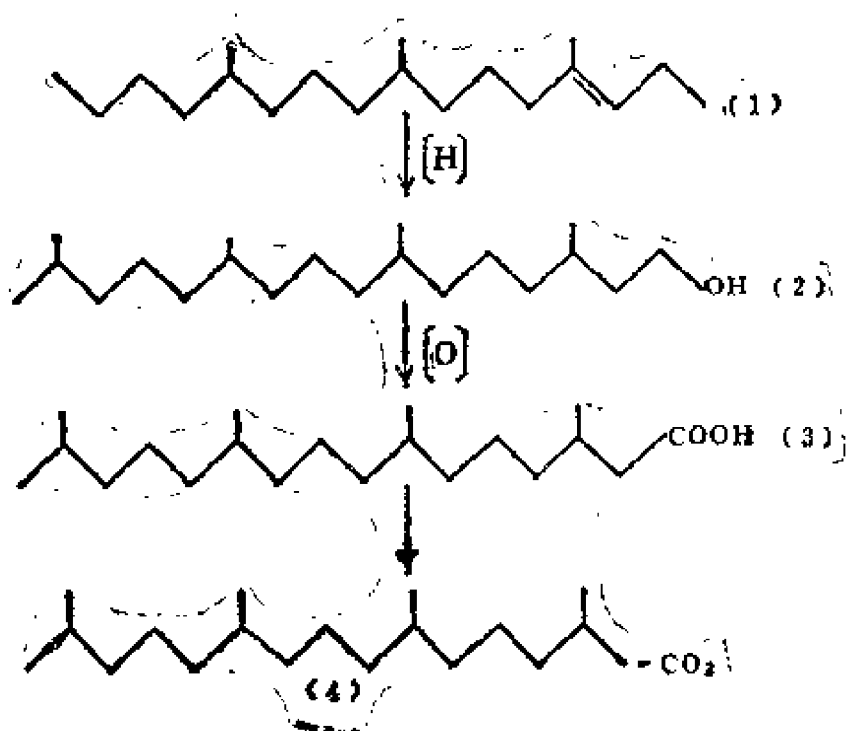
植烷酸 (phytanic acid)
 $C_{20}H_{40}O_2$ 。一种存在于近代海洋沉积

中的类异戊二烯式羧酸。为叶绿素在早期成岩阶段的转化产物。叶绿素水解生

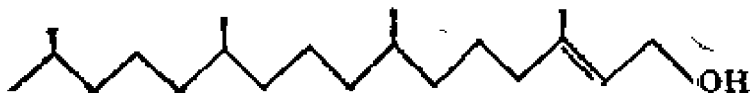


成植醇(1)，经还原形成二氢植醇(2)，在氧化环境下进一步生成植烷酸(3)，后经脱羧反应生成姥鲛烷。

这些转化是在不同的微生物、温度、压力和氧化还原条件下进行的。



植醇 (phytol) $C_{20}H_{40}O$ 。又 称叶绿醇。一种类异戊二烯醇，属链状

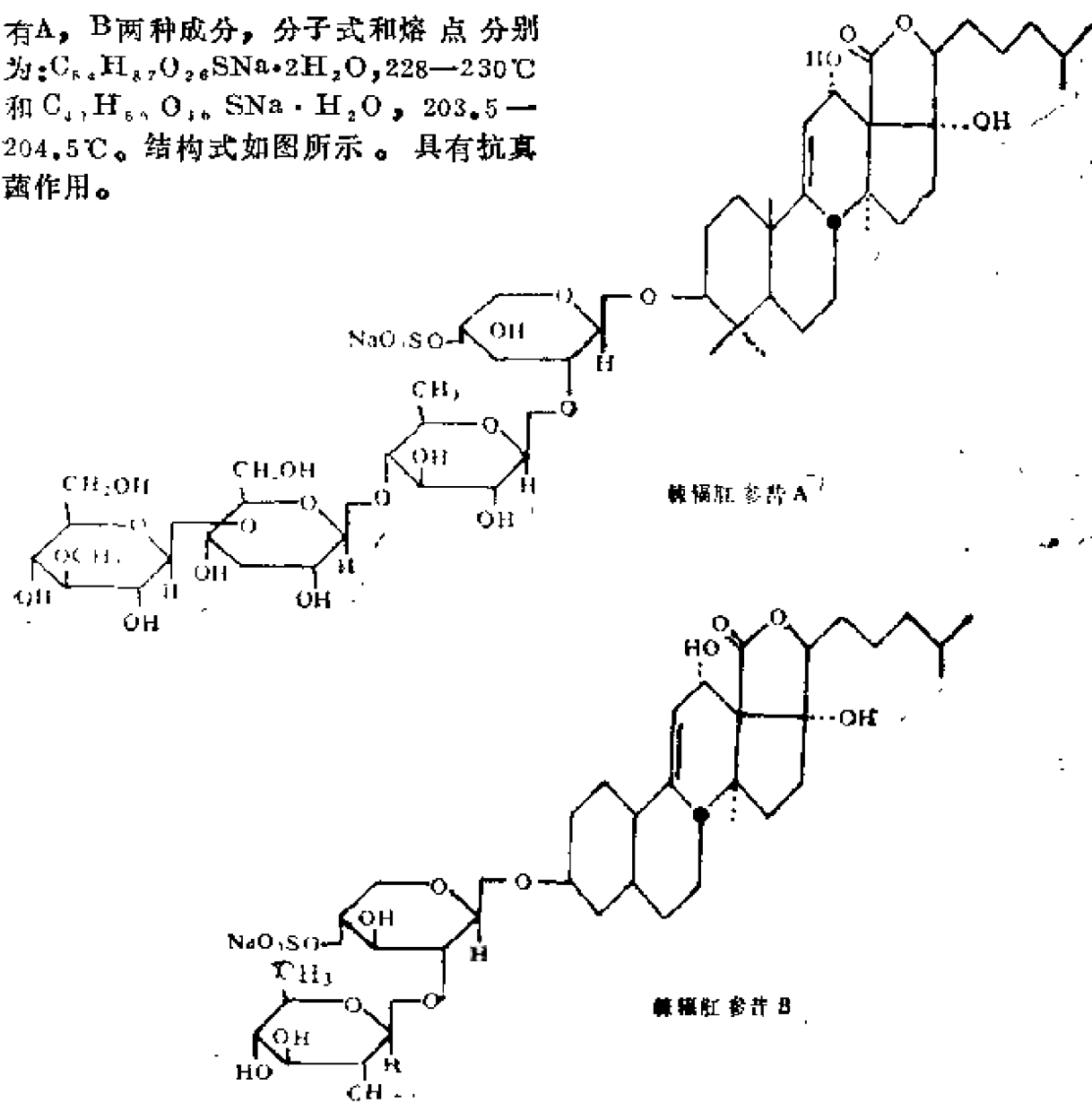


二萜类化合物。沸点 145°C (0.03毫米汞柱)。由叶绿素水解生成。在海洋环境中它是由叶绿素降解形成植烷和姥鲛烷的中间产物。在成岩过程中，植醇发生分子内失水生成植二烯，通过还原作用生成植烷；植醇也能氢化为二氢植

醇，在氧化环境下进一步氧化为植烷酸，经脱羧作用形成姥鲛烷。

棘辐甾参昔 (echinoside) 从棘辐甾参 (*Actinopyga echinites*) 体壁的甲醇提取液中分离的一种皂昔。含

有A, B两种成分, 分子式和熔点分别为: $C_{54}H_{87}O_{26}SNa \cdot 2H_2O$, 228—230℃ 和 $C_{54}H_{87}O_{26}SNa \cdot H_2O$, 203.5—204.5℃。结构式如图所示。具有抗真菌作用。



赖氨酸 (lysine)

$CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, 即2,6-二

氨基己酸。一种碱性氨基酸。L-赖氨酸为针状或片状晶体。熔点224—225℃ (分解)。易溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。 $[\alpha]_D^{20} + 14.6^\circ$ (水), $+25.96^\circ$ (6N盐酸)。等电点9.74。在空气中吸收二氧化碳形成碳酸盐。几乎存在于一切蛋白质中, 在动物蛋白中

中的含量较高, 在植物蛋白质的含量则较低。在海洋浮游生物的氨基酸中含量居中。也存在于海水、颗粒物和海洋沉积物中。

裂变 (fission) 有自发裂变和感生裂变两种。前者是重原子核不稳定性的一种表现, 其裂变半衰期一般都很长, 如 ^{238}U 约为 10^{10} 年。后者指重核受到其他粒子 (中子、带电粒子、光子) 轰击时裂变成两块质量略有不同的较轻的核 (也有裂变成三、四块的, 但

几率很小), 同时还可能放出中子。如 ^{235}U 在受到热中子轰击时就发生分裂, 并释放出二到三个中子和巨大能量(包括裂块和中子的动能以及 γ 辐射的能量等)。裂变是获得原子能的一个重要途径, 在反应堆中已能控制和利用这种能量。

原子弹爆炸就是利用重核裂变产生巨大能量制造的。在1963年前海洋放射性污染的重要来源是原子弹爆炸。

裂变产物 (fission products)

在裂变过程中, 原子核吸收中子后分裂成为二或三个质量不等的碎片, 它们以及它们的衰变产物称为裂变产物。它们

的质量数在72—160之间, 可以有几百种左右。碎片大多数有放射性, 经过平均约三级衰变后转化为稳定核(即不再有放射性)。核裂变能主要以碎片动能形式放出。原子弹爆炸时, 裂变产物形成放射性尘埃, 对生物有危害。反应堆内的某些裂变产物可以作为放射源, 在工农业、医学和科学研究中应用。

以 ^{235}U 裂变物质为例, 裂变时生成的各种放射性核素的产额见下表。

1公斤 ^{235}U 慢中子裂变产生的主要放射性

原子能反应堆的裂变产物是海洋中人工放射性核素主要来源之一。

核素的放射性活度(居里)及产率(%)

20天后总放射性活度为 9.4×10^5 居里			1年后的总放射性活度 3.1×10^4 居里		
核素	放射性活度(居里) (10^4)	产率(%)	核素	放射性活度(居里) (10^3)	产率(%)
^{140}La	13.8	13.9	$^{144}\text{Ce} - ^{141}\text{Pr}$	164	52.8
^{140}Ba	11.8	12.0	^{94}Nb	45.6	14.7
^{142}Pr	11.8	12.0	^{94}Zr	22.4	7.2
^{141}Ce	9.5	9.7	^{147}Pm	17.7	5.7
^{133}Xe	6.2	6.3	^{91}Y	11.8	3.8
^{95}Zr	6.8	5.9	^{89}Sr	8.4	2.7
^{91}Y	5.5	5.6	$^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$	15.2	4.9
^{131}I	5.5	5.6	$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$	11.6	3.7
^{90}Sr	4.9	5.0	$^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba}$	9.0	2.9
^{147}Nd	4.9	5.0			
^{103}Ru	4.3	4.4	^{106}Ru	2.5	0.8
^{94}Nb	4.1	4.2	^{103}Rh	2.5	0.8
^{144}Ce	2.3	2.3			
^{144}Pr	2.6	2.6			
^{90}Mo	1.3	1.3			

裂变物质 (fissionable material) 凡原子核可以裂变的物质统称为裂变物质, 例如: 在中子作用下可以裂变的 ^{235}U 、 ^{235}U 及 ^{239}Pu 。它们本身以及它们的各种合金和化合物, 可用作反应堆的燃料, 所以又叫做核燃料。有些物质虽可发生少量裂变(如 ^{238}U 、 ^{240}Pu), 但习惯上不把它们叫做裂变物质。

裂变物质裂变时同时放出能量, 例如, 一公斤 ^{235}U 完全裂变时所放出的能量。约相当于2500吨优质煤完全燃烧时放出的能量。海洋中的人工放射性核素主要由 ^{235}U 裂变时形成的裂变产物进入海洋的。

裂变径迹法 (fission track method) 重带电粒子通过绝缘固体(如塑料、石英、云母等物质。目前大多用聚碳酸酯塑板)时沿其轨道和周围物质相互作用, 丢失能量, 造成物质辐射损伤, 用适当化学试剂处理, 形成可用普通光学显微镜观察的刻蚀径迹。这种由带电粒子所造成的径迹称为固体粒子径迹, 如果这种损伤是由核裂变碎片所造成的则称为裂变径迹。

由重核自发裂变产生的径迹称为自发裂变径迹, 诱发裂变产生的径迹则为诱发裂变径迹。能记录裂变径迹的物质称为固体径迹探测器。裂变径迹是1959年由英国哈威尔原子能研究中心发现的。目前用得较多的是测微量铀。样品中的铀是通过诱发裂变产生的径迹测定的。

自提出利用固体径迹探测器测定矿物中的铀以来, 裂变径迹法已在地质和环境科学等领域中得到了应用。到二十世纪七十年代初, 该法才开如应用于海水中铀的测定。

裂变径迹法的突出优点是: 取样量少(一般为0.1—1毫升), 不需预富

集, 检出限为ppb级微量铀; 而其缺点是需要具备一定的条件, 如需一定中子通量的中子源等, 使该法不能得到广泛应用。

硫化氢 (hydrogen sulfide)

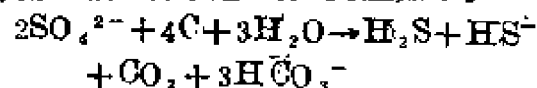
海水中硫化氢物质可以 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 的形式存在, 但其中 S^{2-} 的浓度极小。

在接近中性的海水中 HS^- 缓慢地被氧化为硫酸根离子:



硫化氢经常按生物化学的方式在硫菌等的活动下被氧化。

海洋中硫化氢的来源有二, 其中都与微生物有关: (1) SO_4^{2-} 还原生成 H_2S ; (2) 生物残渣分解, 由含硫有机物放出 H_2S 。第一个来源更为普遍, 此时有硫酸根还原菌参与, 反应如下:



SO_4^{2-} 的还原作用仅在无氧环境下, 并有足够大量的有机物时才能实现, 这就是水交换受阻, 其中氧完全耗尽的海域。在印度洋西北部阿拉伯半岛附近的近底层水以及大西洋卡里亚科海沟发现了 H_2S 。黑海深层水与表面水交换很慢, 也明显地出现了 SO_4^{2-} 还原的现象。在黑海南部的底层, 挪威峡湾的深处也都发现少量的 H_2S , 在波罗的海海沟中则是周期性地出现 H_2S 。

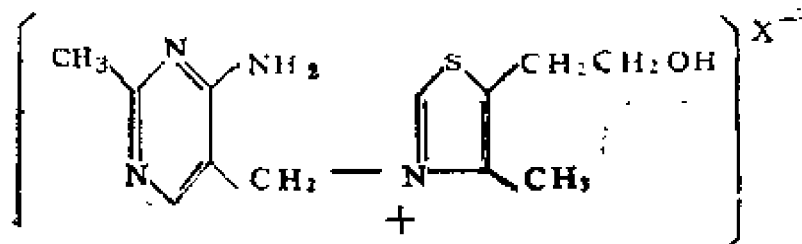
H_2S 的溶解度与天然水中的其他气体比较大得多, 因为它的分子偶极距大。但在海水中通常只测得少量的 H_2S , 每升海水只含有几毫克。

硫化氢是一种有毒气体, 没有一种高等生物能存在于含硫化氢的水中, 因此含硫化氢会使海区变得“荒漠”了。

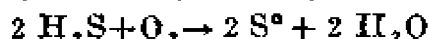
在硫的循环(见硫的循环)中, 硫最容易以硫化氢的形式逃到大气中。大气中大部分含硫化合物都来自世界大

洋。这对海洋生物来说,是幸运的。

水样中如有 H_2S 存在,即使浓度极低也容易检出,因其有难闻的味道。测定海水中的 H_2S 可用比色法或滴定法。

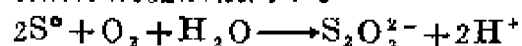


硫代硫酸根离子 (thiosulphate ion) 当海水中的硫化物与氧接触时,由于细菌活动很快就将硫化物氧化。1974年H.W.雅纳斯等人讨论了黑海氧-硫化氢界面中硫化物被强烈氧化的可能性,该地区已观测到许多硫杆菌型的细菌群落。硫化物的第一步氧化产物被认为是元素硫,方程式为:

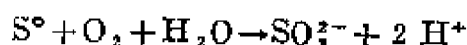


常有报道在缺氧-有氧过渡层中有相当量的元素硫以分散态或胶体态存在。也在沉积物表面发现了硫,这些地方的硫化氢在沉积层上部形成并被氧化,同时氧化形成的硫扩散到有氧的表层中。

元素硫进一步氧化就会形成硫代硫酸根离子、连多硫酸根离子、亚硫酸根离子,最后形成硫酸根离子。



也有人认为生物氧化硫的第一步产物是亚硫酸根离子,它与原来的硫发生非生物学作用,就产生硫代硫酸根离子。



氧化硫的生物大部分是红硫细菌属和绿硫细菌属。J.H.塔特尔和H.W.雅纳斯提出,在海洋环境中更普遍的可能是异相氧化作用。

在黑海,就是几百米的深度也已测出相当量的硫代硫酸根离子。

硫胺素 (thiamine) 又称维生素 B_1 。分子中含有噻唑环和嘧啶环的一种杂环化合物。无色晶体。易潮解。味

苦。盐酸盐熔点 $248^\circ C$ (分解)。溶于水和甘油,微溶于乙醇,不溶于乙醚和苯。在酸性溶液中比较稳定,在碱性和中性溶液中易分解破坏。存在于许多植物和动物体中,特别在米糠、麦麸、花生、黄豆、瘦猪肉中含量较多。在生物体内常以硫胺素磷酸酯(TP)或焦磷酸酯(TPP)的形式存在。TPP是丙酮酸氧化脱羧酶、 α -酮戊二酸氧化脱羧酶和转羟乙醛基酶的辅酶,因此对维持正常的糖代谢具有重要作用。为海洋浮游植物生长所必需的一种微量有机化合物。藻类所需硫胺素的量高于维生素 B_{12} ,故在海水中的浓度也高于维生素 B_{12} ,最大值可达每升海水中含数百毫微克,并与叶绿素a的含量有关;近岸高于大洋区,表层沉积中含量较高。颗粒性硫胺素占总浓度的比例变化较大。在海水中主要来源于异养微生物的合成,但有些海藻也能生产硫胺素。海水含量的测定一般采用生物鉴定法,用海洋酵母作为鉴定生物。

硫循环 (sulfur cycle) 硫循环是一种自然循环,其中硫元素由海洋经大气向陆地再循环。

硫为一种非金属元素,在世界大洋中以硫酸盐、亚硫酸盐和硫化物形式存在。大洋中为植物利用硫酸盐,后者可由化学和生物化学氧化而产生。植物和动物在缺乏空气(缺氧)的条件下分解时,即放出硫化氢,后者亦可由化学作用产生,或者和氮一样,也可自微生物使硫还原而生成。海洋中发生这种过程的主要场所是缺氧软泥区,那里存在使

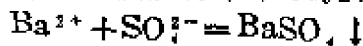
硫酸盐还原的厌氧微生物, 这类异养菌能将淤泥中的硫酸盐分解为硫化氢、甲烷和甲醛等。其中硫化氢最容易自海水环境逃逸到大气中, 在大气中它被氧化为三氧化硫, 溶解于雨水后形成硫酸盐(和硫酸)。然后它们被输送到陆地上和世界河流中再回到海洋。并非所有细菌在硫循环中都产生硫化氢; 真硫菌产生纯硫, 经氧化后硫又回到循环中, 虽然大气中的某些含硫化合物(二氧化硫)系来源于工业过程, 但大部分(约2/3)都是来源于世界大洋。

硫循环是重要的, 因为硫是一种极其重要的生物圈物质。它对活体物质的基本功能是在形成蛋白质分子方面发挥作用。

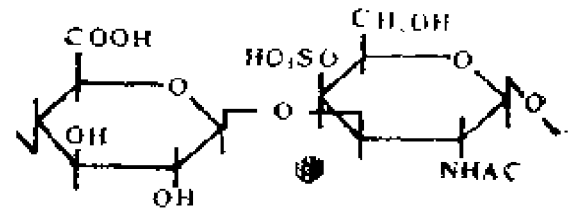
硫酸软骨素 (chondroitin sulphate, chondroitin sulfuric acid) 一种粘多糖, 由N-乙酰基-D-半乳糖胺硫酸与D-葡萄糖醛酸, 以 α -1, 4和 β -1, 3糖苷键结合而成。有A, C, D, E, H和K等不同结构。海洋鱼类如角鲨目和鳐形目软骨含有大量特征的硫酸软骨素D, 以软骨硫酸蛋白(chondromucoid)形式存在, 水解后生成硫酸软骨素和蛋白质。灰白色固体粉末。主要作为医药品, 少量用作食品添加剂和化妆品原料。各种硫酸软骨素的生理作用和药理作用有些差异, 但未完全了解。其药用范围涉及心血管、神经、消化和泌尿系统, 临床上用于治疗多种病疾。

硫酸钡重量法 (barium sulphate gravimetric method) 一种测定海水中硫酸根离子浓度的方法。此法已用了150年以上, 至今仍有应用, 因为它准确度高, 分析所需设备少。1954年J. M. 巴瑟和J. P. 赖利又作了改进。

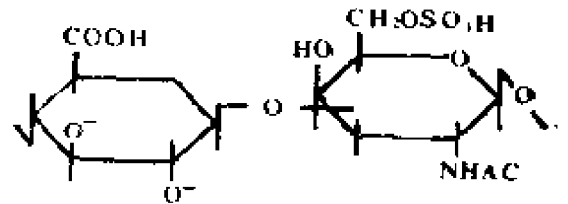
用氯化钡从海水中沉淀出 BaSO_4 :



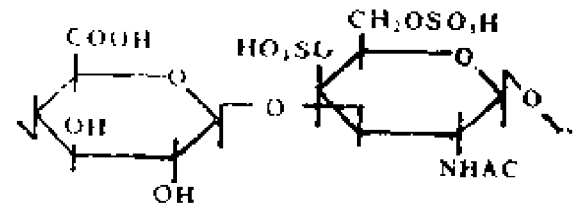
此时由于含有钠、钾、钙、镁等离子共沉



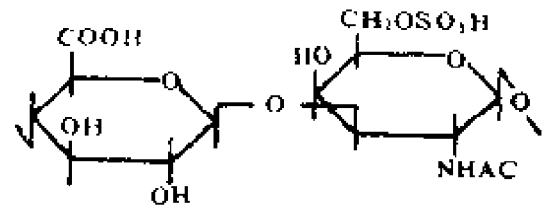
硫酸软骨素A



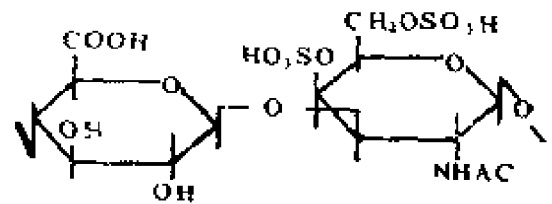
硫酸软骨素D



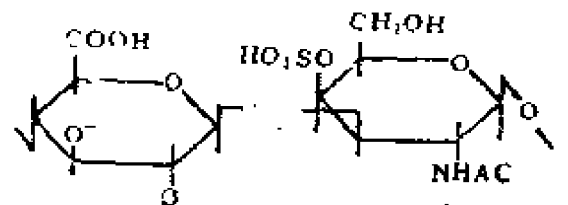
硫酸软骨素H



硫酸软骨素C



硫酸软骨素E



硫酸软骨素K

淀会引起严重误差。如有苦味酸存在,则能使碱金属的干扰大为减小。在有适当浓度的盐酸时,也可以降低硫酸钙和硫酸锶的共沉淀。然而若溶液酸性太高,由于硫酸钡溶解度大,也会使测定结果偏低。因此酸的浓度应适当。为了硫酸钡结晶好,易过滤,应在热溶液中进行沉淀收集沉淀干燥、称重即可。

巴瑟和赖利用爱尔兰海海水确定此法的精密度为0.14%。

硫酸根离子 (sulphate ion)

海水中硫酸根离子主要以 SO_4^{2-} 、 NaSO_3 形式存在,每千克海水中平均含硫酸根离子2.712克。

测定海水中硫酸根离子普遍采用的硫酸钡重量法,其准确度较高。大洋水中硫酸根离子的氯度比值非常恒定,如1931年报道的,由太平洋、大西洋、地中海、波罗地海、红海及印度洋采集不同深度的119个样品,其变化范围在0.1332—0.1401之间,如不包括波罗地海的高值,其平均值为0.13953。1966年报道从世界大洋及主要海区采集345个样品,分析结果表明,其氯度比值多在0.1398—0.1402之间,平均值为0.14000,两组值反相差0.3%,与分析方法的误差大致相等,证明其氯度比值非常恒定。但在高纬度海区由于结冰作用, Na_2SO_4 会残留在冰中,使 SO_4^{2-} 的氯度比值降低,融冰后的海水其 SO_4^{2-} 的氯度比值增加,由于河水中硫酸根离子与氯离子的比值大于海水,所以受河水影响较大的近岸水,氯度比值有增大趋势,如波罗地海氯度小于4.5的近岸水其比值在0.1410左右。1958及1959年在渤海及南黄海10多个站采集水体分析结果,其氯度比值在0.1398—0.1405之间,平均值为0.1403,基本与大洋水一致。

某些无氧海区,由于厌氧细菌活

动,可将硫酸根还原成硫离子(S^{2-}),使硫酸根离子的氯度比值降低,典型的例子是黑海500—2000米处的无氧水,氯度比值由500米处的0.1387降至0.1361(2000米)。

硫酸镁 (magnesium sulphate)

化学式为 MgSO_4 ,白色晶体。含有结晶水的水合物种类很多,其中七水合物($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)称为泻盐,一水合物($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)称为硫酸镁石。七水合物在干燥空气中逐渐风化。硫酸镁溶于水,呈苦味。用于印染的媒染剂、造纸的填充剂和防火织物的填充料等。

硫酸镁存在于海水和盐田苦卤。从苦卤提钾后,冷却即析出硫酸镁。

硫醇 (mercaptan) 氢硫基或巯基($-\text{SH}$)与脂肪烃基相连的含硫有机化合物。通式为 RSH 。具有弱酸性,能溶于碱生成硫醇化物。低级硫醇有毒。有极难闻的气味。

海洋环境中具有代表性的是甲硫醇 CH_3SH 。已在海水中检出其存在;在缺氧海域按巯基测定过“非极性”和“极性”硫醇的含量。是缺氧环境中有机硫的降解产物。有多种细菌和真菌都能由蛋氨酸生产甲硫醇;蓝藻经厌氧培育时能释放以甲硫醇为主的挥发性含硫化合物。甲硫醇在环境中氧化的直接产物是二甲基二硫($\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$),最终产物是磺酸。

硬水 (hard water)

含有某些盐类,例如钙盐或镁盐的水,这些盐在锅炉里会生成不溶性沉淀物,如 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等等。

硬洗涤剂 (hard detergent)

不易被微生物作用分解的合成洗涤剂,如用丙烯四聚物为原料制成的烷基苯磺酸钠(ABS)等。含硬洗涤剂的污水排入沿岸近海或其他水域后,不易分解而

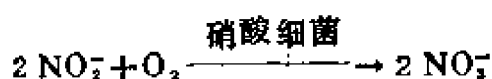
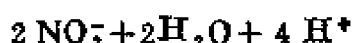
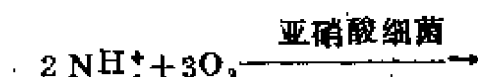
长期残存,造成对水域环境的污染。因此按环境保护的观点,应使用易为微生物分解的软洗涤剂,如直链烷基苯磺酸钠(LAS)等。

硬垢 (hard scale)

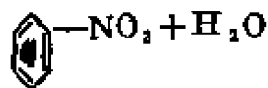
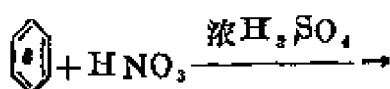
见垢

硝化作用 (nitrification)

土壤、天然水和海洋等自然环境中的氮或铵盐,在亚硝酸细菌和硝酸细菌的作用下,氧化成亚硝酸盐和硝酸盐的过程。硝化作用能增加环境中硝酸盐的含量,对植物养分的供应和氮的地球化学循环具有重要意义。硝化作用在有氧的条件下进行。如:



硝化作用 (nitration) 也指有机化合物分子中引入硝基 ($-\text{NO}_2$) 而生成硝基化合物的反应。例如:



为有机化学中的一类重要反应。广泛应用于染料、炸药、药物等的生产过程中。

硝酸态氮 (nitrate nitrogen)

NO_3^- -N, 见氮。

硝酸态氮的还原作用 (reduction of nitrate nitrogen) 大洋中发生

的一种过程,其中硝酸态氮 (NO_3^-) 被还原为 NO_2^- 、 N_2O 、 N_2 甚至 NH_4^+ 。

海水中有一部分异氧菌能使 NO_3^- 还原。而构成其细胞的含氮物质。如果 NO_3^- 大量存在,在入射光强很低的条件下,也可以由海洋单细胞藻将其还原。这样的条件存在于秋季温暖的近岸水中,也存在于热带大洋水中真光带的下面。

某些海洋异养菌也利用 NO_3^- 代替氧作为呼吸作用的另一种电子接受体,特别是溶解氧浓度低的时候。此时生成的 NO_2^- 还可以被某些厌氧微生物进一步还原为 NH_4^+ 。此外在某些厌氧菌的作用下, NO_3^- 也可能被还原为 N_2O 甚至是 N_2 。

敞开体系 (open system)

见体系

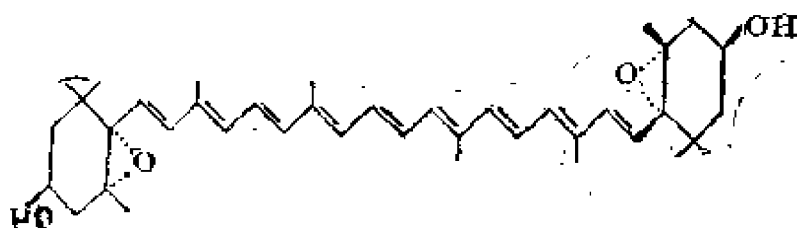
紫外-可见光光谱法 (ultraviolet-visible spectrometry)

当物质受到紫外或可见光的照射时,其价电子的运动被激发而跃迁到高能阶,出现光的吸收。根据分子中不同的键合情况,在不同波长处出现不同强度的光的吸收构成吸收光谱。故能进行定性分析。在选定波长处测量吸光度,则可进行定量分析。广泛用于含有不饱和键、芳香环、杂元素的有机化合物及金属、非金属、离子络合物等的定性和定量分析。目前所谓的紫外及可见光谱是指波长为190—400毫微米及400—800毫微米的范围。此类方法灵敏度高、快速、易自动化,可适用于微量和痕量分析及动力学研究。在海洋化学研究中,可见吸收光谱法广泛用于无机离子和有机组分的定量分析,紫外吸收光谱法则用于某些有机组分(例如芳香烃、酚类等)的鉴定和分析。

紫黄素 (violaxanthin) 又称

萘黄素，三色萘黄素和紫萘质。一种类胡萝卜素。分子式 $C_{40}H_{56}O_4$ 。黄色柱状结晶。熔点 200°C 。 $[\alpha]_D^{25} + 35^{\circ}$ (氯仿)。最大吸收带 501, 470, 440nm (二硫化碳)。可溶于乙醇、甲醇、二

硫化碳和乙醚；难溶于石油醚。最初从 *viola tricolor* 的黄花中分离得到。在植物界中有广泛分布。海洋褐藻、绿藻、红藻和某些动物都有其存在。

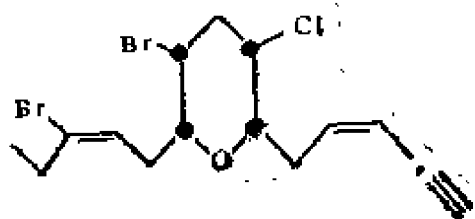


紫菜胶 (porphyran) 存在于红藻类紫菜中的一种硫酸多糖。主要的组成糖单元为3,6-内醚-L-半乳糖、D-半乳糖、6-O-甲基-D-半乳糖和L-半

乳糖-6-硫酸酯等，以1,4-2-L-半乳糖和1,6-β-D-半乳糖交替结合而成糖链。水溶性。紫菜主要作为食用海藻，基本上不用于提取该胶。

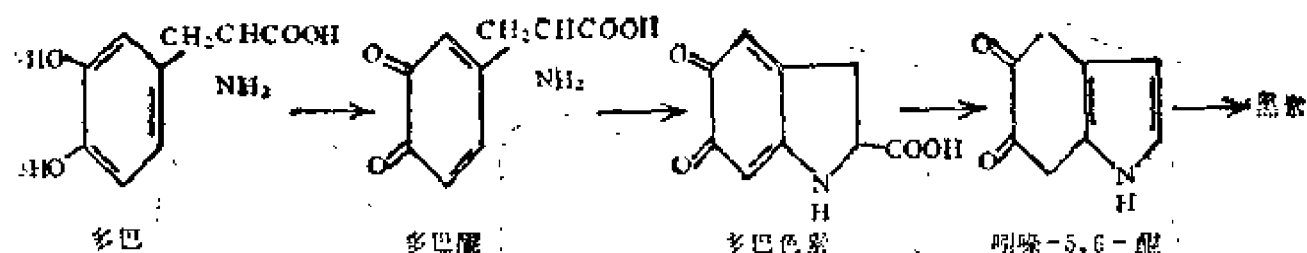
黑指纹海兔肽 (dactylone)

一种含炔键和卤素的四氢吡喃环醚化合物。熔点 $62.2-63.3^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D - 36^{\circ}$ 。从加勒比海的黑指纹海兔 (*Aplysia dactylomela*) 中分离得到。



黑素 (melanin, melanine)

存在于生物体中的一类由酚类化合物酶



促氧化生成的色素的总称。颜色从暗、棕褐、微黄至微红等分子量较高。难溶于水 and 有机溶剂。缺乏明确的光谱性质和其他物理性质。在碱性溶液中生成胶体状溶解，在稀酸溶液中易成沉淀。

为过氧化物和氧化剂脱色。化学结构比较复杂。在海洋生物中有广泛分布。例如乌贼 (*sepia officinalis*) 墨囊中的乌贼黑素 (sepiomelanin) 为一种黑色粉末，含C, 63.9%; H, 2.9%; N,

8.9%；S，0.2%，由多巴氧化生成：头足类 (*Octopus vulgaris* 和 *Loligo vulgaris*) 有类似的色素。某些海绵，海葵 (*Metridium*)、海参 (*Thyone briareus*, *Holothuria forskali*)，海蛇尾 (*ophiocomina nigra*)，海胆 (*Diaulema antillarum*) 和蠕虫等均含有色素，但结构尚不清楚。

喷丸处理 (shot peening)

一种表面加工硬化的机械方法。将高速运动的丸粒喷射到经机械加工和热处理后的金属制件表面上，使表面硬化，提高其对塑性变形与断裂的抵抗力和疲劳强度。喷丸有机械法和压缩空气法两种。机械法是利用高速旋转的离心轮抛甩丸粒，压缩空气法是用压缩空气喷射丸粒。丸粒直径0.4—2毫米，一般选用白口铁或玻璃等制成。若用压缩空气将带棱铁丸高速喷射到铸件或带锈制件表面上去除附砂或锈层，称为喷丸清理，属于机械除锈法（见除锈）。喷丸处理和喷丸清理都适用于大型结构，效率很高，广泛用于海洋工程。

喷砂处理 (sand blasting) 使用加压空气或水将砂粒通过喷嘴向金属表面冲击，以清除表面氧化膜和污垢，并进行粗化处理的方法。单纯用4—7千克/厘米²的压缩空气将砂喷出，称为干喷砂法。其效率高，但因粉尘飞散会污染环境，危害人体，必须采取防护措施。将砂和水混合后用压缩空气喷出的方法称为湿喷砂法。虽然可以减轻粉尘危害，但却容易使加工表面产生蚀斑，故常在水中加入磷酸三钠和碱肥皂水等缓蚀剂（见缓蚀剂）。将加砂、喷砂和集砂在封闭系统中连续进行的方法称为真空无尘喷砂法。此外，还有高压水喷砂法。适用于现场大面积除锈和粗化处理，如船体、油舱、货舱、钢板桩码

头、船坞、浮动码头和闸门的表面处理。

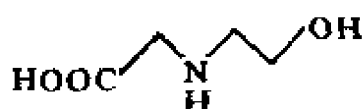
晶间腐蚀 (intercrystalline corrosion) 亦称粒间腐蚀。是沿金属材料的晶粒边界向内部侵入的选择性腐蚀（见选择性腐蚀）。晶粒的表面和内部化学成分上的差异，以及晶界夹杂和内应力都可能是产生晶间腐蚀的原因。这种腐蚀虽然在重量上损失很小，但是由于腐蚀破坏了晶粒间的结合，致使金属脆性增加而强度降低。严重时金属表面呈蜂窝状，容易破碎。若铝合金、高铬不锈钢和黄铜在冶炼过程中出现偏析和夹杂时，常发生晶间腐蚀破坏。在应力作用下能加速腐蚀裂缝向纵深发展，导致晶间腐蚀破裂（见应力腐蚀）。对于不锈钢可用强化加速试验，即敏化处理方法来测定晶间腐蚀情况，依此鉴定和优选化学组成、冶金工艺和加工焊接方法等。防止或减轻晶间腐蚀的方法有：（1）添加容易生成碳化物的元素，即稳定剂；（2）降低金属材料的碳含量；3. 选择合适的热处理与焊接工艺。

哈仔毒素 (venerupin) 从日本浜名湖湾口蛤仔 (*Venerupis semi-decussata*) 分离的一种毒素。主要存在部位为消化盲囊，可用甲醇和乙醇提取，用酸性粘土或活性炭吸附。结构未确定，可能为含吡啶环的化合物。在pH5—8时稳定，用HCl处理时发生分解。该毒素系外因性，可能来自一种涡鞭毛藻 *Exuviaella mariaelebouriae*。

蛤素 (mercenene) 从鱿鱼 (*Loligo sp.*)、蛾螺 (*Busycan canaliculatum*)、硬壳蛤 (*Mercenaria mercenaria*)、牡蛎 (*Crassostrea virginica*) 和海蜗牛 (*Helix sp.*) 等软体

动物提取的一种肿瘤生长抑制剂之称。结构尚未确定,可能是一种糖蛋白。分子量1000—2000。有抑制小鼠Hela细胞,KB细胞,Krebs-2腹水瘤和肉瘤180生长的作用,并有强烈的抗菌效应。

幅叶藻氨酸 (petalonine) 一种藻类中性氨基酸。分子式 $C_6H_9NO_3$ 。



熔点182—184°C(分解) pK_1 2.18, pK_2 9.12。化学结构为N-(乙-羟乙基)甘氨酸。从褐藻类的幅叶藻(*Petalonia fascia*)分离得到。

等电点 (isoelectric point)

见决定电势离子

等压过程 (isobaric process)

又称定压过程。物系在恒定压力下所发生的各种物理或化学过程。在这过程中,物系与外界可能有功和热量的交换。例如在大气压下,气缸中的气体受热缓慢膨胀;在不封闭系统中的化学反应,都是近似的等压过程。水蒸汽在锅炉过热器内受热的过程也是等压过程。理想气体等压过程的特征是它的体积在过程中与绝对温度成正比。

等当点 (equivalence point)

在容量分析中,用标准溶液和被测溶液进行滴定,当反应达到完全时,两者以相等当量化合,这一点称为“等当点”。但在实际操作中,滴定的终止是借指示剂的变色或被测溶液某种特性(如颜色、电势等)的改变来确定,由此所测得的终点称为“滴定终点”。滴定终点与等当点并不一定能完全符合,所产生的差异,称为“滴定误差”。

等指海葵毒素 (equinatoxin)

从等指海葵(*Actinia equina*)中分得的

一种毒性蛋白。含147个氨基酸残基,天冬氨酸含量较多。分子量约20000。等电点12.5。强碱性。对热不稳定,100°C加热15分钟活性消失。结构未完全确定。对小鼠的半数致死量为33.3微克/千克(静注)。对红细胞和癌细胞有强烈的溶解作用。

等容过程 (isochoric process)

又称定容过程。物系在体积保持不变的情形下所发生的各种物理或化学过程。在这过程中,物系与外界可能有热量的交换。例如气体在密封容器中的加热,在封闭体系中发生的化学反应等都是近似的等容过程。理想气体等容过程的特征是压力和绝对温度按正比变化。

等离子点 (isoionic point)

见决定电势离子

等温过程 (isothermal process)

又称定温过程。物系在温度保持不变的情况下所发生的各种物理或化学过程。在这过程中,物系与外界可能有热量和功的交换。例如,在室温下,缓慢压缩气缸中的气体,蓄电池在室温下缓慢充电和放电,都是近似的等温过程。理想气体等温可逆过程的特征是气体压力和体积的乘积为定值。

等温压缩率 (isothermal compressibility)

见压缩率

筛网取样法 (screen sampling method)

又称筛子取样法。一种收集海洋表面微层试样的方法。1965年W.D.加勒特首次采用。用直径为0.14毫米的莫涅尔合金丝做成16目的筛子(70×60厘米),将筛子沿水平方向小心地浸入海水的表面层,然后沿同方向取回筛子,由于表面张力的作用,一个厚度约相当于金属丝直径的膜层即粘附于筛子的网眼或间隙中,吸附于网眼上

的微层水样可排入样品瓶中。根据筛子的表面积和每次浸入后所排出样品的体积,可估算出所取得的微层厚度约为150微米,但这与筛孔的大小和筛丝材料等因素有关。每小时内能收集数升微层试样。根据油酸单分子层的取样试验,加勒特合金筛的效率为75%。第一次浸入水中时,某些微层物质在筛网上发生不可逆的吸附,不能将这些物质排入样品瓶中,继续浸入时筛网即部分钝化,因此效率不能达到100%。

此法比较方便,采用较多。根据要求也可采用其他材料(如不锈钢、聚乙烯等)制成的筛网。主要缺点是:①取样耗时较多,不便于收集大量样品;②一些浮游生物、海藻和其他漂浮性的杂物能粘附于筛网上,使样品受到沾污;③只能在风浪不大的条件下取样;④不能保证取得足够薄而未被混合的表面层。

锑 (antimony) 一种痕量元素。它和砷的化学性质很相似。M.O.安屈利发现墨西哥湾表层水中锑有四种形

式:五价的 $\text{Sb}(\text{OH})_5$,三价的 HSbO_3 、 $\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})\text{O}^-$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SbOO}^-$ 。在充氧水中 $\text{Sb}(\text{OH})_5$ 为主,在还原性水中 HSbO_3 为主。

墨西哥湾五价锑的浓度是1.2纳摩尔/千克。三价锑是0.04纳摩尔/千克, $(\text{CH}_3)_2\text{SbOO}^-$ 约为0.03纳摩尔/千克。

1983年M.O.安屈利报道,海洋断面地球化学研究的227站,五价锑的浓度范围是0.74—1.13纳摩尔/千克。

K.K.伯坦和D.S.李研究了萨尼奇湾锑的地球化学。表层水中五价锑的浓度为0.9—1.3纳摩尔/千克。中层三价锑的浓度为<0.1纳摩尔/千克,其浓度在底层增加到好几个纳摩尔/千克,其中一部分可能是以 SbS_3^- 存在的。

锑在海水中的逗留时间约为45000年。

锌 (zinc) 一种痕量元素,其存在形式有几种不同的计算结果(按所占总无机锌的百分数计):

K.W.布鲁兰特等研究了从加利福

	D.戴尔深和 M.怀特堡	S.阿兰德	R.F.C.曼 托拉等	T.M.弗劳伦斯和 G.E.贝脱莱	I.C.S陆等
Zn^{2+}	16	55	47	6	38
ZnOH^+	2	2	< 1	0.1	—
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	—	—	< 1	72	30
ZnCl^+	44	31	20	10	18
ZnCl_2	15	—	10	5	7
$\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$	13	—	—	—	—
ZnCO_3	3	6	24	2	—
ZnSO_4	2	6	10	2	4

尼亚到夏威夷的北太平洋海水中锌的含量。沿岸有上升流处锌含量是0.34纳摩尔/千克,而在寡营养的太平洋中部环流区,平均是0.07纳摩尔/千克,有一个站只有0.01纳摩尔/千克。以前大洋水中锌的数据是4.6—46纳摩尔/千克。之所以有这么大的差别,是因为采样和分析样品时容易受到沾污。

锌在海水中的逗留时间估计是12000年

锌-65 (^{65}Zn) (zinc-65) Zn的一种放射性同位素,它是原子核反应堆结构材料和冷却水中的杂质因中子活化而产生的一种放射性核素,也即是通常所谓的诱生放射性核素,为 γ 和 β 放射体,半衰期245天,它随核电站及核动力船放射性废液的排放进入海洋。由于Zn是生物体几种重要酶的组成元素,而且普遍地存在于各种海洋生物体内,也就是 ^{65}Zn 易被海洋生物所浓集,与人类的健康关系较大。因此,一些国家把 ^{65}Zn 列为沿岸排放放射性废液的主要监测核素。

海洋生物对 ^{65}Zn 的浓集能力是很强的。如单细胞藻类浓集系数可达几万。海藻吸收 ^{65}Zn 可能以非代谢的吸附为主。但多毛类动物和甲壳类动物似乎对Zn的吸收和累积有调节的能力。沃尔夫(1970)指出,在牡蛎体内,几乎所有的Zn是和可溶性的高分子量蛋白质或者和细胞结构的成分,如细胞膜相联系的。英国布拉威原子能动力站,把牡蛎中的 ^{65}Zn 含量作为监测的主要内容之一。

锌还原法 (zinc reduction method) 测定海水中硝酸盐的一种方法。海水中硝酸盐在酸性条件下被金属锌还原为亚硝酸盐,反应式如下:

$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{Zn} = \text{NO}_2^- + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
然后按照格里斯-依洛韦法比色测定

亚硝酸盐总量,扣除海水中原有亚硝酸盐,即为海水中硝酸盐含量。

此法与锌还原时的酸度,催化剂,还原温度,锌粒大小等因素有关,不易控制;且海水中硝酸盐不能定量还原为亚硝酸盐,所以未被推广使用。

锌型吸附剂 (zinc-type adsorbent) 一类用于海水提铀的含锌吸附剂。在海水提铀的开始阶段(即六十年代初),用碱式碳酸锌作吸附剂,这是一种容易得到的物质。让锌盐与碳酸盐作用,或者在一个密闭的容器中将 CO_2 气体通入氧化锌或氢氧化锌的浆液中均可制得。其分子式为 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。产物可以是无定形也可能是结晶,溶于稀酸和氨水。它对铀的吸附能力很强,每克吸附剂最多可吸附900微克铀。此外,这类吸附剂还有许多优点,如制备方法简便、成本低、原料来源丰富,尤其是吸附铀的速率快,不受海水温度的影响等等。

锌型吸附剂曾由于其溶失严重而停止使用。但近年来发现,其溶失情况是可以改善的:原来溶失50%左右,现在可以下降到10%,甚至更低。添加少量有机物质如蔗糖,可使吸附剂具有较多的羟基,溶失率可也有所降低。且有利于铀的吸附。加入5-硝基邻-胺基苯酚、环氧氯丙烷、4-乙烯5-胺等,吸附剂的吸铀量再次提高,溶失率也继续下降。所以至今仍有人研究锌吸附剂。

锌参比电极 (zinc reference electrode) 纯锌或锌合金在海水中,表面形成水合氧化锌或氢氧化锌为主体的腐蚀产物后,表现出比较稳定的自然电势,其值随海水pH而变动,一般为-0.82—-0.78伏。该电极常用于海洋环境中金属构筑物的自动阴极保护系统(见阴极保护)中,作为副参比电极。相对于锌参比电极,钢铁在海水中的阴

极保护电势范围是 $+0.28$ — $+0.24$ 伏。实用中常将锌或锌合金板绝缘安装在被保护物体表面上,直接与海水相接触,并且通过单独导线与恒电势仪相连接。在例行检查中,经常需要用另一支可靠的实验室参比电极(例如甘汞电极和银-氯化银电极)来测量锌参比电极的自然电势,以便由自动阴极保护系统来调至最佳防蚀参数(见外加电流法)。

铈-镉还原法 (zinc-cadmium-reduction method) 测定海水中硝酸盐的一种方法。七十年代由林庆礼等提出。将锌卷置于海水样品中,加入 CdCl_2 溶液,摇动片刻, NO_3^- 还原为 NO_2^- ,然后按 NO_2^- 的重氮-偶氮化法进行光度测定,扣除海水中原有 NO_2^- 的浓度即可求出 NO_3^- 的含量。

NO_3^- 还原为 NO_2^- 的效率受还原时介质的pH值,金属表面积,还原时间,振荡速度等因素所影响。

本法必须对误差进行校正。回收率为80—90%左右,方法操作简便。

铼 (rhenium) 一种痕量元素。

它在海水中的主要存在形式是 ReO_4^- 。E.M.斯开登用中子活化法测定了四个太平洋表层水样,铼的浓度是 45 ± 8 皮摩尔/千克。J.奥拉夫森和J.P.赖利也用同样的方法测定了六个北大西洋的水样,其浓度是14—30皮摩尔/千克。

铽 (terbium)

见镧系元素。

链式反应 (chain reaction)有

些原子核如铀核受到中子轰击后分裂成两块质量不等的碎片,同时放出2—3个次级中子和一定能量。这2—3个次级中子又引起其余铀核的分裂,这样的分裂反应(裂变反应)就会继续下去,这样的反应就叫做裂变的链式反应。

原子弹和反应堆就是根据这种反应设计的。前者为不可控制的核裂变链式反应,后者为可控的核裂变链式反应。

锆 (zirconium) 一种痕量元素。

它在海水中的主要存在形式是 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 。锆在海水中的浓度范围是0.12—0.45纳摩尔/千克,平均0.28纳摩尔/千克。它在海水中的逗留时间大约是1400年。

锕系 (actinium series) 锕

系或称铀-锕系。从同位素 $^{235}_{92}\text{U}$ 衰变至稳定同位素 $^{207}_{82}\text{Pb}$ 的一系列天然放射性同位素。此系列同位素的质量数为4的整数倍加3(即 $4n+3$),其衰变次序如下页图所示。

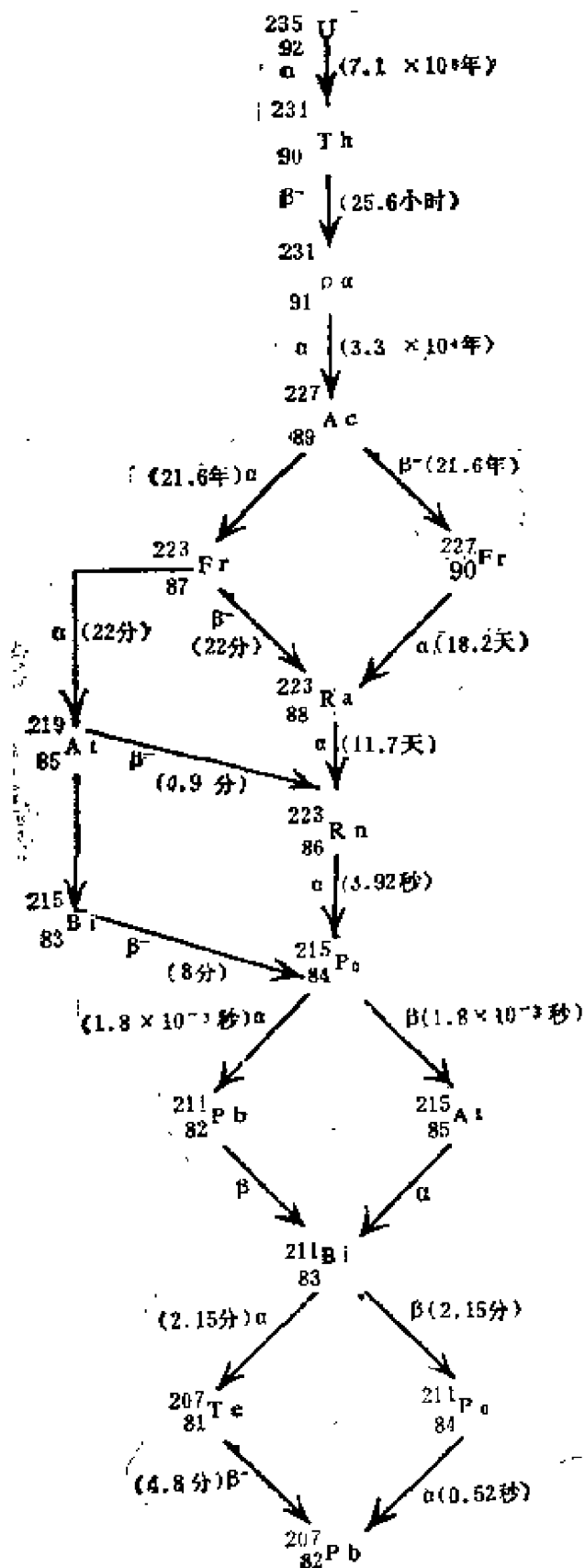
虽然锕系的母体 ^{235}U 是重要的核燃料,但由于 ^{235}U 在海洋中的含量极低,所以对存在于海洋中的锕系研究较少。但研究海洋中 ^{235}U 的丰度仍是有意义的,其子体 ^{231}Pa 可用来测定沉积物的龄。它与铀系、钍系一样,在海洋中的物理化学变化是需要我们去研究的。

锕系元素 (actinoid elements)

以第Ⅲ族副族元素锕为首的一系列化学元素,在周期表中占有一个特殊的位置,从原子序数89(锕)到103(铹)共十五个放射性元素:锕、钍、镤、铀、镎、钚、镅、锔、锿、镆、锎、锇及铹。但钍、镤及铀也可分别列为周期系第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族(类)副族元素。这些元素的原子核外的电子分为七层,最外层(第七层)都是两个电子,次外层(第六层)多数是八个电子(有个别为九个或十个电子)。从镭到锎电子填入第五层,使第五层电子数从十八个增加到三十二个。

氮 (nitrogen) 海洋中的氮

主要是元素氮。由于它属于海水中的非



活性气体,其分布可用来区分各种物理和生物过程对氧分布的影响。海水中还存在各种无机和有机氮化合物,它们的浓度虽比元素氮低,却是海洋生物同化和代谢的重要物质。无机氮化物包括 NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 NH_4^+-N , 其中 NO_3^--N 是充氧海水中热力学稳定的形式。

浮游植物能利用 NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 NH_4^+-N , 构成细胞含氮物质。其中 NH_4^+-N 的吸收速率最快。浮游动物能排泄 NH_4^+-N 或尿素, 甚至氨基酸或其它含氮化合物; 死亡或衰老的细胞的自溶作用以及细菌的作用, 使有机氮转化成 NH_4^+-N 释放出来。 NH_4^+-N 又能被广泛分布于海洋中的硝化菌氧化生成 NO_2^--N 和 NO_3^--N 。但, 从培养中观察到这类细菌导致的氧化过程的速率很慢。在溶解氧浓度很低时, NO_3^--N 能代替氧被某些异养菌用作呼吸的电子接受体。生成的 NO_2^--N 可被某些兼性厌氧微生物进一步还原为 NH_4^+-N 。此外, 还有另一种途径。由于兼性厌氧菌的作用, NO_2^--N 可被还原为氧化亚氮或甚至产生元素氮(脱氮作用)。在开阔大洋中, 束毛藻有固氮能力。

大洋表层水中总无机氮含量较低。温带, 其典型的最大浓度是 8—15 微摩尔/升。但在东北太平洋、南冰洋和有上升流的近岸区, 浓度较高。南极区最大浓度约为 40 微摩尔/升。热带区浓度很低, 只 1 或 2 微摩尔/升。

深层水中, 大西洋约为 20 微摩尔/升, 北太平洋为 38 微摩尔/升, 印度洋达 42 微摩尔/升。

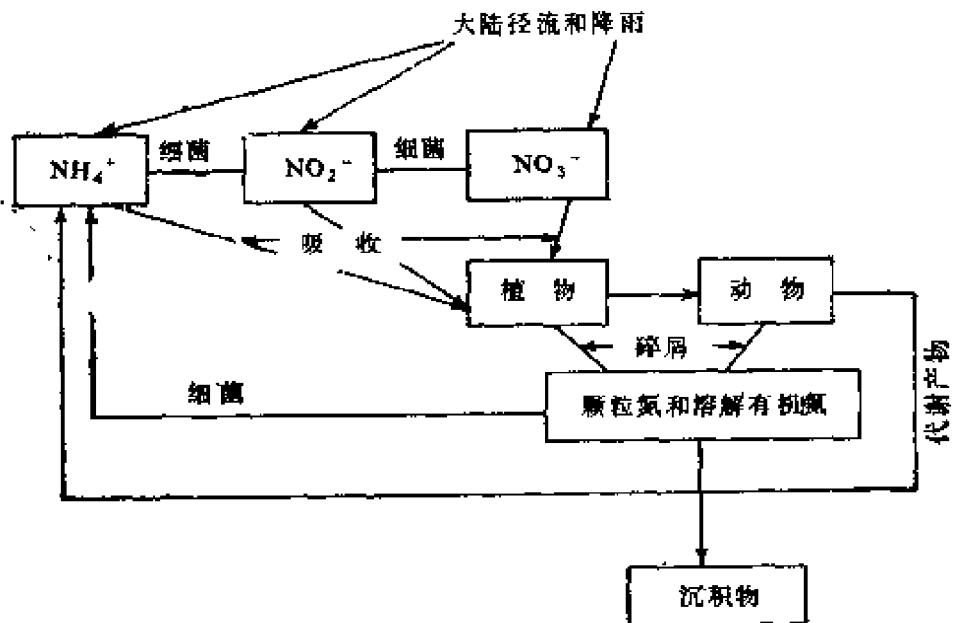
氮气 (nitrogen gas) 气体化学元素。分子式是 N_2 , 原子序数 7。氮是一种非常稳定的气体, 大气中氮占总大气重量的 75.47%, 它在海水中的溶解度与海水的温度和盐度有关(见气

体溶解度)。水温 20°C 盐度为35的海水中,氮的溶解度是 414.4 微摩尔/千克。海水中氮含量的变化范围很小,其偏离饱和浓度的范围是从 -9% 到 $+8\%$ 。一般偏离 $1-2\%$ 。

氮在海洋中的变化,不论在水平方向上或垂直方向均都看不出明显的规

律。但在表层光合作用带里,由于光合作用产生大量的氧气,氧气泡携带着溶解氮离开海水进入大气,使表层水中溶解氮含量偏低。

氮的循环 (nitrogen cycle) 如图所示,陆地排水将氮化合物主要和无机氮带入海洋,大多数河水所含的化



海水中氮的循环

合氮要比海水中高得多,并且已经知道雨水中也含有无机氮。各种无机氮(NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^-)都能为海洋植物所吸收。当浮游植物未能有效地从海水中吸收 NH_4^+ 时,它就要被氧化成 NO_2^- 。 NO_2^- 是氧化过程的一个中间产物。在许多的海洋环境中,硝化菌的硝化作用是已知的。早期认为 NH_4^+ 的这种氧化作用仅在沿岸水和沉积物中进行,然而现有证据表明,大洋水中也发生硝化作用。据报道,在大西洋250—800米的深度上,它是一个特别活跃的过程。海水中有部分异养菌利用 NO_2^- ,并使其变成还原态,在此过程中氮通常被用于构成细胞的含氮物质。

这样生成的 NO_2^- 可以为另一种微生物进一步还原成 NH_4^+ 。此外还有其他的还原途径, NO_2^- 被还原成氧化亚氮或甚至是元素氮。由浮游植物所合成的大部分有机氮将被植动物所摄取,而进入海洋食物链中。氮也可由动物以可溶性氮的形式排泄出来,对水生动物来说, NH_4^+ 通常是主要的可溶性无机含氮的排泄物,也可能排出尿素。有的浮游动物排泄氨基酸。在某些环境下海藻排出有机氮,后者一般不能为浮游植物所利用。动物能摄取可溶性氨基酸。死亡的或衰老的藻细胞将发生自溶作用,与细菌的作用相结合,将使原来束缚在颗粒物中大部分有机氮以 NH_4^+ 的形式释放

出来。部分有机氮将随颗粒物进入沉积物中。

氯 (chlorine) 海水中氯主要以 Cl^- 形式存在, 其平均含量为每千水中含有 19.35 克, 是海水中所有离子中含量最多的一个, 也是停留时间最长的, 在海水中极为稳定。

氯离子的氯度比值为 0.99894, 其比值不为 1 是由于氯度 (见海水氯度) 中还含有溴离子和碘离子的相当量, 即氯度比氯离子含量大。

氯化钠 (sodium chloride)

参看食盐

氯化钾 (potassium chloride)

化学式为 KCl , 白色立方晶形结晶, 比重 1.99, 熔点 768°C , 0°C 时每 100 克水中能溶解 27.6 克氯化钾, 100°C 时为 56.7 克。

氯化钾是一种水溶性速效肥料。可从钾石盐、光卤石、盐湖卤水, 制盐苦卤中提取。

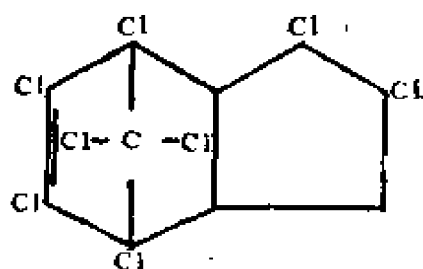
海水中含有 0.07% 的氯化钾。由于浓度太低, 目前从海水直接提取尚未取得显著的经济效益。

氯化镁 (magnesium chloride)

化学式为 MgCl_2 。无水氯化镁熔点为 708°C , 通常含有 6 个分子结晶水, 无色而易潮解的晶体。 95°C 时开始失去结晶水。 135°C 以上开始分解, 放出氯化氢。是生产金属镁的原料。氯化镁溶液与氧化镁混合而成为坚硬耐磨的镁质水泥。

氯化镁存在于海水及盐卤中。它是苦卤综合利用中最后阶段的产品。

氯丹 (chlordan) 又名八氯化甲桥茛。分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_8$, 分子量 401, 故又称 1068。一种有机氯杀虫剂。无色或淡黄色粘稠液体。沸点 175°C (2 毫米汞柱)。比重 1.61 (25°)。难溶于水。在碱溶液中易分



解而失去氯化氢, 从而失去杀虫效力。用于防止白蚁、地下害虫和卫生害虫等。药效持久。为海洋和陆地环境的一种有机污染物。使用中洒布的氯丹能缓慢气化, 在微粒上附着, 并通过大气输送而扩散。在南极海豹的皮脂、肌肉、肝脏、心脏和胰脏等组织中都检出有氯丹存在。在日本调查白蚁防治作业者的血液发现, 体内氯丹含量平均为普通人的 120 倍。目前有些国家已禁止使用。

氯度 (chlorinity) 1902 年建立了海水氯度定义: 1 千克海水中, 以氯置换溴和碘后氯离子的总克数。以符号 “ $\text{Cl}\%$ ” 表示, 单位为克/千克。此定义是根据分析方法确定的, 使用硝酸银滴定海水中氯化物时, 不仅生成氯化银沉淀, 同时也有溴化银和碘化银产生, 为了实际应用, 没有必要分别测定, 而一律视为氯化银。

1902 年同时确认了氯度和盐度定义 (见 1902 年盐度) 以及盐度与氯度关系式 (见盐度与氯度关系式)。因为测定盐度的方法复杂费时, 无法应用于实际海洋调查中, 而氯度的测定方法简便快速, 可得到较准确的结果, 又适用于船上分析, 所以 1902 年以后, 一直是先测定氯度然后算出盐度。但 1966 年后, 此法为电导法代替。1982 年后, 海水氯度和盐度分别成为海水的两个独立参量 (见 1978 年实用盐度)。

为了使国际上测得的氯度值保持一致, 在提出氯度定义时, 还规定了测定海水氯度的标准方法, 即摩尔-克努森

(见摩尔-克努森法)的硝酸银滴定法,并且所用仪器也是特制的专用滴定管和移液管,以标准海水为标准,测得的结果由克努森表查算。

国际上通用的标准海水的氯度值是根据基准标准海水来测定的。1937年, J.R.雅各布森和M.克努森又制备了一批新的基准标准海水,称为“1937年基准”,氯度值为19.3810。并同原子量银(参见原子量银)与氯度之间的当量关系作了比较,得出结论:沉淀此基准海水中的全部卤素需要58.99428克纯银。根据此结果1940年对氯度重新定义为:沉淀0.3285234千克海水中全部卤素所需纯银的克数。

1979年国际海洋物理科学协会的“物理海洋学符号、单位和术语工作组”建议将上述定义改写为:海水样品的氯度表示:沉淀海水样品中含有的卤化物所需纯标准银(见原子量银)的质量与海水质量之比值的0.3285234倍“以符号“Cl”表示氯度,单位为千分数。

氯度比值 (chlorinity-ratio) 主要成分含量与海水氯度(见海水氯度)的比值,即:

氯度比值

主要成分含量(克/千克或毫克/千克)
氯度

近年来亦用盐度(见海水盐度)代替氯度,即盐度比值。

氯度比值以海水组成恒定性(见海水组成恒定性)为基础。海水各主要成分氯度比值的调查,不仅可以了解海水主要成分的恒定性(保守性)的情况,

而且可以通过测定氯度,根据氯度比值得出海水各主要成分的含量。

海水主要成分氯度比值的调查研究,曾进行大量研究工作,随着分析方法的改进,准确度不断提高,从而可得到更准确的氯度比值。1966年前后曾较系统地调查了世界大洋不同深度海水的氯度比值。关于海水各主要成分的平均氯度比值(见海水主要成分条)。

氯度的氯当量 (chlorine-equivalent of chlorinity) 单位氯度相当于氯的量。即每千克海水中与单位氯度相当的氯的克数,这一值与原子量有关。1902年一个氯度单位相当于一克氯。即氯度的氯当量等于1。由于多次修改原子量,氯度的氯当量也发生变化。根据1940年的报告,氯度为19.3810的标准海水,使其中的卤素全部沉淀,需纯银58.99428克,按此值可由下式求得氯度的氯当量:

氯度的氯当量

$$= \frac{58.99428 \times \text{氯的原子量}}{\text{银原子量} \times 19.3810}$$

据1971年国际原子量表,银原子量为107.868;氯原子量为35.453代入上式,可得到氯度的氯当量为1.00045。

氯容 (chlorosity) 20℃时1升海水中的氯度值。也称为“体积氯度”。氯度(见海水氯度)与重量单位相联系,而氯容与体积单位相联系。在一些实际工作中可能使用后者更为方便。氯容与氯度的关系为:

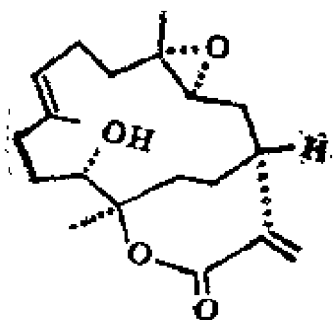
$$\text{氯容} = \text{氯度} \times 20^\circ\text{C时海水密度}$$

氯度与氯容之间的差值随氯度增加而增加:

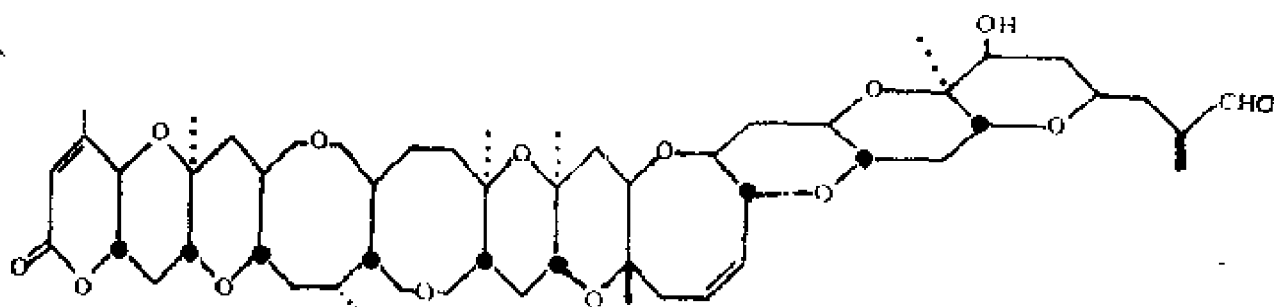
氯度(克/千克)	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00
氯容(克/升)	15.28	16.32	17.37	18.41	19.46	20.51
差 值	0.28	0.32	0.37	0.41	0.46	0.51

短指软珊瑚内酯 (sinulariolide)

一种具有西柏烯内酯骨架的二萜内酯。分子式 $C_{20}H_{30}O_4$ 。熔点 $170-173^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 76^{\circ}(\text{MeOH})$ 。从印度尼西亚的短指软珊瑚 *sinularia flexibilis* 分离得到。具有抗癌(淋巴白血病)活性。



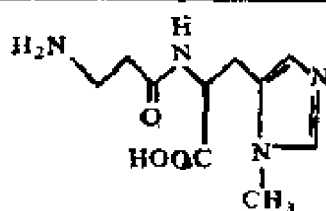
短裸甲藻毒素 (brevetoxin)



从甲藻类的短裸甲藻 (*Gymnodinium breve*) 分离的一种神经毒素混合物, 包括 A、B、C 三种成分。白色无定形粉末。中性。脂溶性。对小鼠的全致死量为 0.25 毫克/千克。其中, 短裸甲藻毒素 B 还从实验室培养藻中分得, 阐明其化学结构为高分子量的新型氧杂环聚醚(见结构式)。短裸甲藻是一种赤潮藻类, 在美国墨西哥湾沿岸常由于该藻的大量繁殖造成鱼类和海鸟的大量死亡, 并毒化食用软体动物而导致人体食物中毒。

鵞肌肽 (anserine) 一种二

肽。分子式 $C_{10}H_{16}N_4O_6$ 。无色针状晶



体。熔点 $238-239^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 11.26^{\circ}$ (水)。极易溶解于水; 难溶于无水乙醇。化学结构为 β -丙氨酸-1-甲基组氨酸。最初从欧洲 *Anser anser domesticus* 肌肉中发现, 并存在于许多陆地哺乳动物和鸟类肌肉中, 在海洋脊椎动物中有广泛分布, 但未见于海洋无脊椎动物肌肉。生理意义不明。

剩余碱度 (surplus alkalinity)

见碱度

稀土元素 (rare-earth element)

周期系第Ⅲ族(类)副族元素钪、钇及原子序数从 57 到 71 的十五个镧系元素的合称。通常分为钪组(钪、钇、镱、铈、铕、铈、钆、铽、镱)和钇组(钪、钇、镱、铈、铕、铈、钆、铽、镱)。也可将钪到钆称为轻稀土, 钆到镱称为重稀土。

稀释效应 (dilution effect)

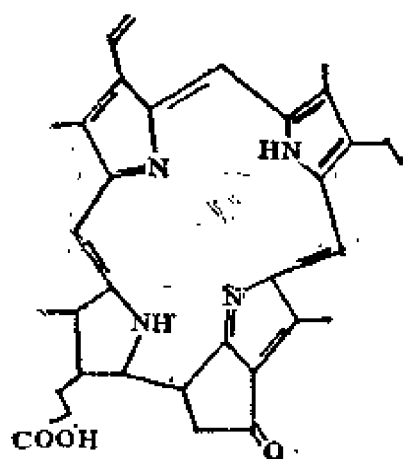
见休斯效应

稀释热 (dilution heat) 亦称

冲淡热。将定量溶剂加于一定量溶液中以减小溶液浓度的过程称为稀释, 稀释常有放热或吸热现象发生, 称为稀

热。

焦脱镁叶绿酸-a (pyropheophorbide-a) 一种叶绿素的代谢分解产



物。青紫色柱状结晶(从丙酮、甲醇重结晶)。熔点247—250℃。不溶于水,可溶于丙酮和甲醇。溶液为浓绿色,在日光下呈红色荧光。存在于盘鲍(*Haliotis discus*)、皱纹盘鲍(*H. discus hannai*)和*H. sieboldi*等的中肠腺,可能由其饵料海藻中的叶绿素代谢分解而来。人食用后引起一种特殊的光过敏症,皮肤发烧、针刺、搔痒、水肿和溃瘍等。

鲁特方程 (Root equation)

1933年W.C.鲁特提出用下式描写强电解质溶液的密度 D 与当量浓度 N 的关系:

$$D = D_0 + C_1 N + C_2 N^{\frac{3}{2}}$$

这就是鲁特方程。式中 D_0 为纯水的密度, C_1 和 C_2 为常数,此二常数具有加和性。

缔合分子 (association molecule) 双分子缔合

缔合式电解质溶液 (associated electrolyte solution) 此种电解质溶液可分三类:(1)弱电解质溶液,即此类溶液中除正、负离子外,作为电解质有未解离的分子。差不多全部酸碱溶液均属此类,但碱金属和季铵碱溶液除外。(2)生成离子对的电解质溶液,其中有部分离子通过静电吸引作用形成正离子-负离子缔合物,即离子对,如正负离子价数相同,则该离子对不带电荷。(3)族团电解质溶液。

缔合度 (degree of association)

在一种缔合式电解质溶液中,缔合离子(离子对)占全部离子的分数;根据离子缔合理论也可将其视为离子对存在的总几率。令 α 为电解质的离解度,则 $1-\alpha$ 为缔合度,N.布耶伦从其离子缔合理论导出:

$$1-\alpha = \frac{4\pi N C}{1000} \left(\frac{|Z_+ Z_-| \epsilon^2}{D K T} \right)^{\frac{1}{2}} Q_{(b)}$$

式中 π 为3.14159, N 为阿佛加德罗常数, C 为电解质的体积摩尔浓度, Z_+ , Z_- 为正负离子价数, ϵ 为电子电荷, K 为玻兹曼常数, D 为介质的介电常数, T 为溶液的绝对温度; b 和介质的 D 和溶质的离子“最近距离”都有关系,布耶伦等已求算了 $Q_{(b)}$ 值。计算结果表明,对1-1价电解质,当其浓度 $\leq 0.01C$ 时,无须考虑其缔合作用,但在较高浓度就不能完全忽略;多数的高价盐水溶液含有离子对。在海水中,一些高价主要离子大多认为存在缔合作用,其缔合度对于研究海水的化学模型及各种物理化学的过程都是重要的参量。

缓冲容量 (buffer capacity)

含有弱酸或弱碱盐的水溶液,加入酸碱时表现出一种反抗pH改变的性质,即缓冲性质。例如在含有弱酸HA的水

溶液中, 达成下述平衡时:



其pH可用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log_{10} \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} + \log_{10} \frac{\gamma_A}{\gamma_{\text{HA}}} \\ &= \text{p}K_a + \log_{10} \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} \end{aligned}$$

式中 K_a 是弱酸的热力学解离常数, K_a' 是相应的表观常数, γ_A 和 γ_{HA} 分别为阴离子和弱酸分子的活度系数, C_A 和 C_{HA} 是它们的浓度。如果 K_a 很小, C_A 和 C_{HA} 就近似地分别等于盐和酸的化学计算浓度。加入小量的酸或碱, 仅上式右边第二项稍有改变, 它对pH影响较小。

表示海水缓冲能力大小的量叫缓冲容量 β 。由下式确定:

$$\beta = \frac{dC_A}{dpH}$$

式中 dC_A 是强碱的增量。此公式的含义是, 缓冲容量相当于使pH增加(或减少)1单位所必须的强碱(或强酸)增加量。对上述体系有

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K_a' C_A + C_{\text{HA}} C_{\text{H}}}{(K_a' + C_{\text{H}})^2} + C_{\text{H}} + C_{\text{OH}} \right]$$

上述最后两项分别决定高pH和低pH时的缓冲容量。在中等pH时, 它们可以忽略。可以看出, 缓冲容量与 $C_A + C_{\text{HA}}$ 之和成比例。

对弱的二元酸缓冲容量为

$$\beta = 2.303$$

$$\times \left[\frac{C_T \cdot K_1' \cdot C_{\text{H}} (C_{\text{H}}^2 + K_1' K_2' + 4K_2' \cdot \text{OH})}{(C_{\text{H}}^2 + K_1' \cdot C_{\text{H}} + K_1' K_2')^2} + C_{\text{H}} + C_{\text{OH}} \right]$$

式中 K_1' 和 K_2' 是弱酸的第一和第二表观解离常数。

在远离污染源或缺氧区的海水中,

pH主要由 CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} 体系控制, 其他弱电解质例如硼酸盐、磷酸盐等仅稍微增强缓冲作用。当考虑的时间为数百年或数千年时, 情况就是如此。对更长的时间尺度, 缓冲作用是由海水与沉积物的相互作用决定的。

在自然环境下, 对开阔大洋水, 可能加入或移出的并能影响pH的主要物质是 CO_2 , 因此用 $d\Sigma\text{CO}_2/d_{\text{H}}$ 表示缓冲容量更有意义, 其中 ΣCO_2 为 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度的总和。

$$\beta' = \frac{d\Sigma\text{CO}_2}{dpH} = \frac{-2.303 \cdot C_A \cdot C_{\text{H}}}{K_1'}$$

$$\left[\frac{C_{\text{H}}^2 + K_1' \cdot K_2' + 4K_2' \cdot \text{OH}}{(C_{\text{H}} + 2K_2')^2} \right]$$

式中 C_A 为碳酸盐碱度(见碳酸盐碱度)。

实际上大多数表层大洋水中 β 和 β' 相差很少。

缓冲溶液 (buffered solution)

其pH值不因加入少量酸或碱而发生显著变化的溶液。一般由弱酸和相应的盐或弱碱和相应的盐混合而成。例如醋酸和醋酸钠溶液、氨和氯化铵溶液等等。缓冲溶液在海水分析化学上应用很广。

缓蚀剂 (inhibitor) 亦称腐蚀抑制剂或腐蚀阻化剂。添加到腐蚀介质中通过物理、化学或物理化学反应能够阻止或降低金属腐蚀速率(见腐蚀速率)的物质。应用中具有严格的选择性。缓蚀剂的主要作用在于能够抑制引起金属腐蚀的电化学过程。按照对电化学抑制作用的机理, 可以分为阳极性缓蚀剂、阴极性缓蚀剂和掩蔽性缓蚀剂。阳极性缓蚀剂, 例如铬酸盐和硝酸盐, 它具有氧化作用, 能使金属钝化(见金属钝化)而抑制金属阳极溶解。阴极性缓蚀剂能够消除去极化剂或增加阴极反

应超电势。例如亚硫酸盐能消耗溶解氧,三氯化锡能增加析氢过程的超电势,它们都具有降低腐蚀速率的作用,钝化性缓蚀剂的作用是依靠与金属离子的次生反应形成不溶性保护膜,或者本身吸着在金属活性表面上使金属与腐蚀介质隔离开来。例如磷酸盐与阳极区的铁离子形成不溶性膜,硫酸锌在阴极区生成氢氧化锌沉积层,亚硝酸二环己胺的水解产物强烈吸附在金属表面上等。按照缓蚀剂的成分还可以分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。有机缓蚀剂的品种多而效果好,若与无机缓蚀剂联合使用则效果更好。例如乌洛托品与三氧化二砷经常联合用于钢铁制件的酸洗(见除锈)。按照应用范围,又可以分为酸性溶液缓蚀剂、碱性溶液缓蚀剂、中性溶液缓蚀剂和气相缓蚀剂等。缓蚀剂主要用于封闭循环系统和容量不大的腐蚀性溶液。例如循环用冷盐水、锅炉用水和酸洗液等。气相缓蚀剂适用于密封容器,例如零件包装袋、产品包装箱和密封仓库等。缓蚀剂必须合理使用效果才好,否则有可能污染环境,造成毒害,甚至成为促蚀剂(见促蚀剂)。

缓蚀效率 (inhibitor efficiency) 为了评价缓蚀剂(见缓蚀剂)的性能,定义添加缓蚀剂后一定时间金属腐蚀速率(见腐蚀速率)减少的百分数为缓蚀效率,即

$$\text{缓蚀效率} = \frac{\text{无缓蚀剂时的腐蚀速率} - \text{有缓蚀剂时的腐蚀速率}}{\text{无缓蚀剂时的腐蚀速率}} \times 100\%$$

式中的腐蚀速率应当针对实际腐蚀情况来计量。对于均匀腐蚀(见腐蚀形态)可以由试样失重或腐蚀深度来计算,也可以用腐蚀速率的相关参数(如析氢体积、电阻增值或极化电阻)来计算。对于局部腐蚀(见腐蚀形态)还需要测量

腐蚀面和深度。缓蚀效率往往随时间而变化。在相同实验条件下,缓蚀效率越高的缓蚀剂,效果越好。促蚀剂(见促蚀剂)的缓蚀效率应为负值。

循环 (cycle) 物质系统从某一状态经过一系列变化回复到初始状态的过程。

隔离体系 (isolated system)

见体系

疏水化合物 (hydrophobic compound) 能被与水不相混溶的半极性或非极性有机溶剂所萃取的化合物。在海水的有机物质中包括多种不同类别的化合物,如长链脂肪酸、脂肪酸酯和蜡、长链醇、甾族化合物、烃类、磷脂等,卤代烃、酰胺酯等有机污染物也属疏水化合物。疏水化合物一般倾向于在界面上吸附,或聚结到颗粒物中,并能与某些溶解有机物相结合而发生增溶溶解。分析时通过适当地选择萃取溶剂和萃取条件,上述许多化合物均可自同一萃取物中进行测定;调节萃取的pH,极性较高的某些化合物(例如酚类)也包括在这一类别中。在最后分离、测定之前,可通过选择性色谱法或制备色谱法将萃取物细分为不同的类别。疏水化合物本身或经衍生化处理后,能形成适合气相色谱分离所需要的挥发性衍生物,因此几乎都是用气相色谱法作最后测定。其中对脂肪酸、烃类、甾醇类等研究较多,已有较满意的分析技术。但在海洋疏水化合物的许多报道中缺乏现场有机碳的浓度资料作为参照。许多疏水化合物没有类别反应,因此很难对回收率或分析的重现性作评价。不同文献的浓度报道值相差很大,由于缺乏标准的萃取和分析程序,不可能对不同的结果作严格比较。

疏水性水合 (hydrophobic hydration)

见离子的水合

疏水胶体 (hydrophobic collo-

见胶体

疏水键 (hydrophobic bond)

见离子的水合

13画

溶剂 (solvent)

见溶液

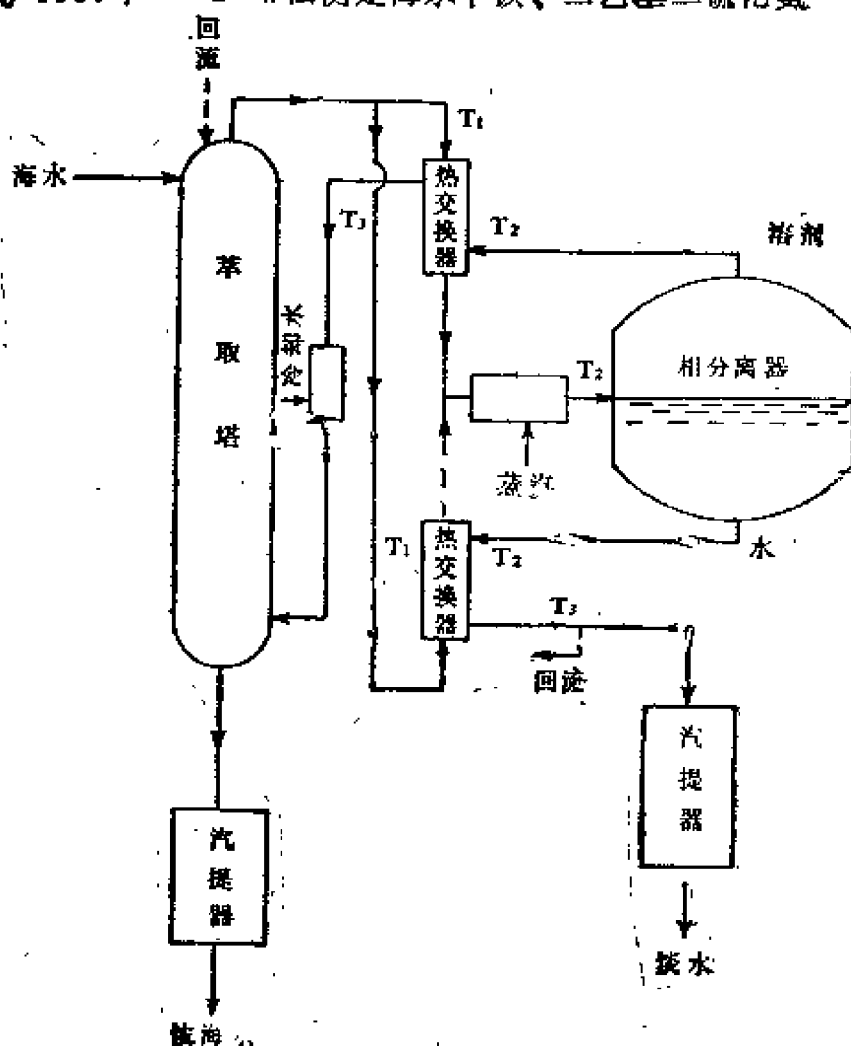
溶剂萃取分光光度法 (solvent extraction spectrophotometry) 一种测定晒制盐中痕量铁的方法。1980年由赤间美文等人提出的。他们采用一种试剂4-辛基-3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮 (CMPP), CMPP与铁生成一种红色的稳定络合物, 此络合物可被有机溶剂萃取。

测定时, 把盐样溶于蒸馏水中, 用醋酸-醋酸钠缓冲溶液调pH到3.5。加入CMPP的丁醇溶液, 摇动此混合物, 分出有机层, 经离心分离之后, 在450纳米处相对于CMPP溶液测定其吸收值。

溶剂萃取分离法 (solvent extraction separation method) 简称萃取分离法, 是分离富集元素的一种有效方法。

根据被测组分在水和不溶于水的有机溶剂中的溶解度不同, 当两相一起振荡时, 一些组分进入有机物, 另一些组分仍留在水中, 使待测成分从所共存的其他成分中分离出来,

在海水分析中, 萃取分离法已被广泛用来分离和富集微量元素。萃取分离后可用各种分法测定其含量。如果被萃取成分是有色化合物, 则可取其有机相直接进行比色测定, 这种方法称为萃取比色法。例如应用4,7-二苯基1,10-邻菲罗啉法测定海水中铁、二乙基二硫化氮



基甲酸钠分光光度法测定铜就属于萃取比色法。

萃取分离法具有设备简单, 操作快速、分离效果好等优点, 在海水分析中已普遍应用。

溶剂萃取法海水淡化 (solvent extraction process for seawater desalination) 一种海水淡化方法。某些有机溶剂 (称为萃取剂) 能从海水中选择溶解淡水, 且其含水率随温度等环境因素而有很大变化。例如甲基二乙基胺与三乙胺的等量混合萃取剂, 在30℃时与海水接触后约含有30%的淡水, 但当温度上升到60℃时只含有6%的淡水, 其余的淡水释出而分为两相, 分离后即可得到淡水。萃取剂重新循环使用。一种典型的流程如404页图所示。

该法为一种液-液转换过程, 相变潜热很小, 因此过程的能量消耗不大。操作温度接近室温, 过程的温度变化范围只有20℃左右, 因此可以利用低温能源如工业废热和太阳热等。材料腐蚀轻。结垢问题也不突出。但是萃取剂的选择, 淡水水质和其他技术方面还存在问题, 故该法至今处在试验研究阶段。

溶剂萃取原子吸收光谱法 (atomic absorption spectrometry combined with solvent extraction) 一种测定晒制盐中痕量元素的方法。

1980年赤间美文等人用此法测定了痕量钴、铜、锰、镍和铅。所用的萃取剂为4-苯酰-3-甲基-1-苯基-5吡唑啉酮与甲基异丁基甲酮溶液。

先将盐样溶解在蒸馏水中, 用 NH_4OH - NH_4Cl 缓冲溶液调pH至8, 然后加入萃取剂, 激烈摇动此混合物, 再分出有机层, 最后以加入标准法用原子吸收光谱仪进行定量分析。

溶质 (solute)

见溶液

溶度积 (solubility product) 一种难溶电解质例如 CaCO_3 溶于水时, 它就电离出相应的离子 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} , 同时这些离子也会结合在一起而产生沉淀。当固相的溶解与沉淀之间达成平衡时:

$\text{CaCO}_3 (\text{固}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
其平衡常数

$$K' = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

在一定温度、盐度和压力下为一定值。因固体物质浓度不变, 故又可写成

$$K'[\text{CaCO}_3] = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

其中 K_{sp} 称为溶度积常数或简称溶度积。

溶度积与晶形有关。例如海洋中 CaCO_3 有两种常见的晶形, 即方解石和文石。在25℃、氯度为19的海水中, 方解石和文石的溶度积分别为 0.4×10^{-4} 和 0.8×10^{-4} , 即文石的溶解度比方解石大1倍。

溶跃层 (lysocline) 碳酸钙溶解速率突然增加的水层。它的深度与碳酸钙的补偿深度 (见碳酸钙补偿深度) 不同。在大洋盆范围内, 溶跃层的深度是有变化的, 在热带太平洋, 溶跃层的深度约为3600米, 在开阔大洋中, 它通常与南极底层水顶部的深度相对应。从总的结果看, 深層水从大西洋流入印度洋和太平洋, 所以大西洋中的溶跃层比太平洋深。

溶胶稳定剂 (stabilizing agent of sol) 溶胶 (见憎液溶胶) 中的分散相 (见分散体系) 由于其颗粒小, 表面积大, 表面能高, 使其处于不稳定状态, 它们有相互聚结变成较大粒子而聚沉的趋势。因此溶胶中除了分散相和分散介质之外, 还需要第三种物质即溶胶

稳定剂，它能阻止这些颗粒子聚结。这种稳定剂通常是少量的电解质。此电解质的离子吸附在颗粒的表面上，形成双电层结构（见双电层），由于带电和溶剂化作用，胶体颗粒才能相对稳定地存在于溶液中。

溶液 (solution) 一种物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的体系叫做溶液。不过通常所说的溶液是指液态溶液。

溶液由溶质和溶剂组成。凡能溶解其他物质的液体就叫做溶剂；凡是被溶解的物质就叫做溶质。习惯上，当气体或固体溶解在溶液中时，前者称为溶质，后者称为溶剂，如果液体溶于液体，则以量多的为溶剂，量少的为溶质。

水是常用的溶剂。通常不指明溶剂的溶液都是指水溶液。水溶液是最重要的一种溶液。海水就是一种水溶液。除水外，其他液体如酒精、汽油、苯等都可以作为溶剂，所得的溶液统称为非水溶液。

当溶质溶于水而形成溶液时，虽然溶质和水之间在相对量上不象化合物那样具有确定的比，但是溶质在溶解过程中却又表现出化学反应的某些特征。例如氢氧化钾溶于水时放出大量的热，而恰恰相反，硝酸铵溶于水却要吸热而变冷，无水硫酸铜本来是无色的，将它溶于水时就变成蓝色溶液。又例如，水和酒精混溶在一起，溶液的总体积缩小，苯和醋酸混合后，溶液的总体积增加，等等。故把溶解过程说成是既有物理过程又有化学过程是比较恰当的。

溶解 (dissolution) 一物质（溶质）分散于另一物质（溶剂）中成为溶液的过程。例如食盐溶解于水而成水溶液。

溶解有机氮 (dissolved organic nitrogen) 简称DON。溶解态有机物质中的氮。在海洋化学中一般是指通过孔径为0.45微米的滤膜过滤后留在海水试样中的有机氮。它表示海水溶液中全部含氮有机化合物的总量。以微克/升或微克原子氮/升表示。海洋中的DON来源于生物学过程。包括蛋白质、核酸等生物高分子及其分解、代谢或转化的产物如多肽、氨基酸、核苷酸、嘌呤和嘧啶碱、尿素、胺类、肌酸等，氨基糖、水腐植质和B族维生素中也含有氮素。海水中的DON不易准确测定，文献报道值很不一致。浓度范围一般为2—20微克原子氮/升，表层浓度较高。海水中DON的含量、分布、变化的研究，能为海水中有有机分子的定性组成和氮素的生物地球化学行为提供参数。分析时通常是用湿式氧化法（例如光化学氧化法）使有机氮分解，然后测定其分解产物——无机氮。

溶解有机碳 (dissolved organic carbon) 简称DOC。溶解态有机物质中的碳。在海洋化学中一般是指能通过孔径为0.45微米滤膜、并在分析过程中未蒸发失去的有机碳。它包括一部分未被滤膜阻留的胶体有机物质中的碳。用以表示海水中溶解有机物质 (DOM) 的总含量。DOC平均为DOM总量的50±5%。一般以毫克碳/升或ppmC表示。海水中DOC浓度的大致范围为0.5—2.0ppm。一般占总有机碳 (TOC) 的80—95%。

海水中的DOM主要来自：浮游植物分泌和胞外代谢，动物的排泄，死去生物的酶促自溶和细菌分解作用，与底沉积的交换，陆地的输入。DOM的去向包括：被生物异养利用，化学分解，逸入大气，转化为颗粒有机物和进入底沉积等。这些过程对DOC浓度的影响

一段是表层大于深层, 近海大于外海。现场浓度取决于形成速率和输出速率之间的平衡。一般在近岸、表层水中浓度较高, 随深度的增加而减少, 垂直浓度梯度随海域生产力、异养生物和水文状况而定。在大于数百米的深层水中, 其浓度较低而相对恒定。随季节的变化通常只见于海洋表层。

测定海水中DOC浓度的方法主要有过硫酸钾氧化法、光化学氧化法、干式燃烧法、直接注入燃烧法等。不同方法对相同水样的测定值有明显差别, 干式燃烧法所得绝对值较高, 但结果的趋势是一致的。

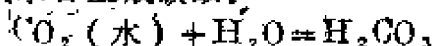
溶解有机磷 (dissolved organic phosphorus) 溶解态有机物质中的磷。在海洋化学中通常是指海水试样经孔径为0.45微米的滤膜过滤后留在滤液中的有机磷。简称DOP。它表示海水溶液中全部含磷有机化合物的总和, 以微克原子磷/升或微克/升表示。磷为构成生物体的基本成分之一, 主要以磷酸酯的形式存在于核酸、磷脂等组分中。海水中的DOP主要来自浮游植物的胞外释放和动物的排泄, 但许多藻类能重新同化其本身或其他藻类释出的DOP。已自海水中检出核苷酸类的化合物, 但对DOP的精细组成尚欠了解。海水中DOP的浓度范围为0.05—0.2微克原子磷/升, 在表层水中浓度较高, 有明显的季节变化。分析时一般先测定海水试样中正磷酸盐的含量, 然后用湿式光化学氧化法使有机磷氧化分解, 测定其氧化产物——磷酸盐, 氧化前后的磷酸盐含量之差即为有机磷的含量。

溶解迁移指数 (dissolved transport index) 元素在陆地水体中以溶解态迁移的量与总迁移量的比值。常用DTI表示。总迁移量即以溶解态和颗粒态迁移量的总和。元素的DTI值大就

表示该元素以溶解态存在的量大。测定元素在水中可溶态及颗粒态含量就可以求得DTI值。一些元素在河水中的DTI值(以百分数表示)如下:

90—50%	Br, I, S, Cl, Ca, Na, Sr
50—10%	Li, Na, Sb, As, Mg, B, F, Cu, Zr, Ba, K
10—1%	P, N, Si, Rb, U, Co, Mn, Cr, Th, Pb, V, Cs
1—0.1%	Ga, Tm, Lu, Cd, Ti, Er, Nd, Ho, La, Sm, Tb, Yb, Fe, Eu, Ce, Pr, Al

溶解的二氧化碳 (dissolved carbon dioxide) 溶于海水中的CO₂按下式水合生成碳酸:



其热力学平衡常数为:

$$K_0(\text{热}) = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2(\text{水})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

数值约为 2×10^{-3} , 准确值与温度有关, 海水中水的活度接近1, 于是其表观平衡常数:

$$\begin{aligned} K'_0 &= \frac{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{CO}_2(\text{水})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{CO}_2(\text{水})}} \end{aligned}$$

大约也是 2×10^{-3} 。

所谓溶解的二氧化碳就是CO₂(水)与H₂CO₃的总和。从上式可以看出, H₂CO₃的浓度只占总和的0.2%左右。

溶解度 (solubility) 在一定温度和压力下, 物质在一定量溶剂中溶解的最高量。一般以100克溶剂中能溶解物质的克数来表示。在海洋化学上则常表示

为每升海水中溶解物质的克数。例如硫酸钙在盐度为35的海水中30°C时的溶解度为4.68。物质的溶解度一般随温度和压力的改变而不同。

溶解热 (solution heat)

物质在溶解过程中的热效应,可为正值(吸热过程),也可以为负值(放热过程)。溶解热的大小同溶质以及溶剂的种类数量有关。如溶质的量为1摩尔、则称为摩尔溶解热。溶解热还与温度、压力有关。通常如不注明,则指298.2K和1大气压。如25°C 1摩尔氯化氢溶于10摩尔水中,放热16.16千卡,即为氯化氢在该浓度时的摩尔溶解热。

溴 (bromine)

海水中溴主要以 Br^- 形式存在,其平均含量为每千克海水含0.067克。溴在地壳中的平均含量较低为0.003克/千克,自然界的溴主要存在于盐湖和海洋中。溴在海洋中的停留时间与氯一样,是所有离子中最长的。

溴的氯度比值为0.00347,在海洋中变化很小。如1942年曾报道:在北太平洋白令海及南大洋等海区的100多个样品测得的平均氯度比值为0.00347;而1967年报道在世界大洋不同深度所取的211个样品,分析结果平均值为0.003473,完全相同。1959年4月和8月曾在渤海(6站),黄海(10站),东海(6站)及南海(4站)进行调查。调查结果表明,所有水样中溴的氯度比值变化范围为0.03460—0.00348,平均值为0.00347,此值与大洋水完全一致。

淡水中溴与氯的比值较海水为低,因此受淡水影响较大的近岸海水,氯度比值有降低的趋势,如波罗地海(1967)海水($Cl=2$),其溴的氯度比值在0.00329—0.00333之间。

滤液 (filtrate)

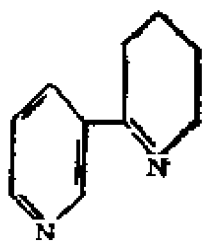
见过滤

新陈代谢 (metabolism)

简称代谢。生命的基本特征之一。是生物体维持其生长、繁殖、运动等生命活动过程中化学变化的总和。通过代谢,生物体同环境不断作物质和能量的交换,其方向和速度受各种因素的调节,以适应生物体内外环境的变化。生物体从环境中摄取养料,在体内通过一系列的化学变化,把养料转化为自身的组成物质,并储存能量,称为合成代谢(也称同化作用);生物体将自身的组成物质进行分解以释放能量或排出体外,称为分解代谢(也称异化作用)。代谢是酶所催化的,具有复杂的中间过程,例如葡萄糖在生物体内氧化为水和二氧化碳要经过许多化学变化,这些过程总称为中间代谢。生物体内的代谢过程具有三个特点:(1)所包括的化学反应是通过一系列中间过程完成的,反应的数目很多,但顺序性极强;(2)代谢作用的条件比较温和,往往是在多酶体系的催化下进行;(3)具有灵敏的自动调节。

有机物质(蛋白质、糖类、脂肪等)在体内的消化、吸收、运转、排泄等与生理有关的化学过程及机体内全部同化和异化作用,统称为物质代谢。生物体内机械能、化学能、热能等能量的产生、转化、利用等统称为能量代谢。物质代谢与能量代谢密切相关,物质代谢过程都伴随有能量的变化。代谢对海洋环境中有机物质的合成、转化、降解等作用起着重要作用。

新烟碱碱 (anabaseine) 一种生物碱。从海洋针蠕虫 *paranemertes peregrina* 体表和吻分泌的粘液中分得。对哺乳动物和甲壳类显示菸碱样的毒性作用,作为这类蠕虫在捕食环形动物、甲



壳动物或软体动物时的麻醉剂，也可能作为一种自身防御的化学毒素。苦味酸盐的熔点 $172-175^{\circ}\text{C}$ 。化学结构 2-(3-吡啶基)-3,4,5,6-四氢吡啶，属于烟草生物碱新烟碱的类构物质。

裸藻淀粉 (peramylon) 又称付淀粉。存在于裸藻细胞内的一种贮存多糖。类似淀粉。非水溶性。遇碘和氯化锌不显色。水解时大部分生成葡萄糖。有时可溶于甲醛溶液中，在稀氢氧化钾溶液中溶胀，可溶于浓硫酸。

雅各布森 J.P. (Jacob P. Jacobsen 1877—1946) 丹麦海洋物理学家，海洋化学家。生于丹麦农村。1899年毕业于哥本哈根大学。

1904—1946年期间在国立海洋研究所工作，直至去世，从事海洋研究工作凡42年。1913年以“丹麦近海的海洋学研究”论文获博士学位。嗣后任该所教授。他的研究大部分是海洋物理学各分支的基础内容。与海洋化学有关的研究内容有：协助M.H.克努森制作“海洋常用表”，制作“标准海水”。“海洋常用表”于1903年发表；以丹麦近海观测资料为主，阐明溶解氧量与水温、盐度的关系；使温克勒（溶解氧）测定法标准化；其最大的成就是：1929年用 $T-S$ 图解法分析了北大西洋水团；作为国际海洋考察理事会(I.C.E.S)的成员，完成了“北海、英吉利海峡温盐分布图”；制定海洋调查方法的规范；参与了海水成分的代表、命名、单位的决定等工作。属于海洋物理学范畴的论文有：“水温、盐度平均值”，“通过

水道的海水交换”等。此外，利用灯台船资料初步算出涡动粘性系数，分析了有关成层水团的混合强度，提出关于水团的起源、混合等的解析研究方法。1909年还曾设计利用振子的气泡流量计，雅各布森在海洋学方面的业绩是十分重要的。

零电荷点 (zero point of charge) 水溶液中悬浮固体表面带电的原因比较复杂(见表面电荷)。对简单离子的盐，例如硫酸钡，可能发生溶解反应，此时留在固体表面上的一种离子，可能超过另一种离子。同样地，固体表面上过量的一种离子也可以通过选择性吸附产生。在这两种情况下，表面电荷 L_0 和表面过量电荷密度 Γ 都存在如下关系：

$$L_0 = Z_+ F \Gamma_+ + Z_- F \Gamma_-$$

式中 F 为法拉第常数， Z 是离子电荷，注意它应取代数符号。

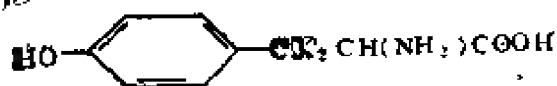
L_0 的代数符号决定于 Γ_+ 和 Γ_- 的相对大小，而这两者又决定于离子溶解反应的平衡常数，以及溶液中阳离子和阴离子的活度 a_+ 和 a_- 。显然， a_+ 增加，将导致固体表面带正电， a_- 增加，则带负电荷。溶液中 a_+ 和 a_- 必定存在一种结合，使得 L_0 为零，这一结合就是零电荷点。

如果固体表面带电状况与溶液的pH有关(见表面电荷)，则必定存在这样一个pH值，在此pH值下，固体表面上各种来源的电荷为零，这个pH值就是该固体的零电荷点。

零电荷点是一个方便的参数，它能预见海水中固体颗粒与带电有关的性质。固体表面带电的情况，能决定悬浮体的分散状态，决定其吸附或交换容量。通过吸附，带电的悬浮体可能改变液相的组成，可能影响到pH值和痕量元

素的浓度。零电荷点可能由于发生特性吸附,或由于固体表面的组成、水合状态和离子交换容量的改变而发生变化。

酪氨酸 (tyrosine) 又称 α -



氨基- β -对羟基苯丙酸。一种芳香族氨基酸。L-酪氨酸为无色针状晶体。分解点314—318℃。难溶于水冷水,不溶于乙醇和乙醚。能溶于稀碱水溶液。在碱溶液中加热时引起消旋化。 $[\alpha]_D^{25} -10.0^\circ$ (5N盐酸)。等电点5.66°。存在于普通蛋白质中,也有游离存在。为海洋浮游生物中一种含量较低的氨基酸,也存在于海水、颗粒物和海洋沉积物中。

蒙乃尔合金 (Monel alloy)

以蒙乃尔命名的商品镍铜合金,其组成大体为66%镍、30%铜以及4%的铁、锰、铝、碳和硅等其他添加元素。耐腐蚀性能接近于镍,在非氧化性酸和盐溶液中比铜和镍更稳定,可用来做氨吸收塔、食盐结晶池和接触酸类的各种化工设备。在海洋环境中蒙乃尔合金具有良好的耐蚀性,其中以蒙乃尔400(66%镍、32%铜和2%铁)和蒙乃尔K500(65%镍、30%铜、1%铁和3%铝)应用最广。特别适用于通气情况良好的环境,用做海水热交换管、阀门、叶轮、内衬材料和飞溅带钢桩的包覆材料等。蒙乃尔合金与不锈钢类似,对氧浓差电池腐蚀(见通气差电池)比较敏感,因此在设计和使用中应当避免隙缝和死角。在缺氧环境中容易发生局部腐蚀(见腐蚀形态),所以不宜用于缺氧的海水和海泥中。

蒸发热 (heat of evapora-

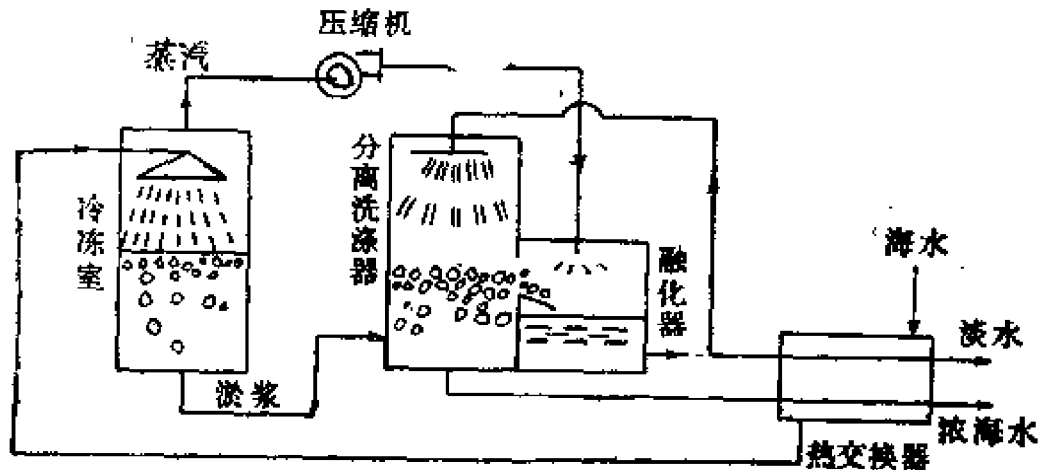
tion) 在固定的水温和等于饱和水蒸汽压的压力下,使1摩尔水转化为饱和水蒸汽所必须的热量。通常用 L 表示。对海水来说,这就是在海水的固定温度下,当压力等于饱和蒸汽压时,产生1摩尔饱和水蒸汽所必须的热量。实际上蒸发热与盐度无关,可假定它等于纯水的蒸发热。

蒸汽压 (vapor pressure) 与海水成平衡的水蒸汽压力。由于海水中有溶解物质存在,其蒸汽压要比相同温度下纯水的蒸汽压低,这叫蒸汽压下降。海水的蒸汽压(p)与盐度(S)的关系为

$$p = p_0 (1 - 0.000537S)$$

式中 p_0 为纯水的蒸汽压, $S=35$ 时, $p=0.98p_0$,即蒸汽下降约2%。海水蒸汽压随盐度变化要比随温度变化小得多。

蒸汽压缩真空冷冻法 (vacuum freezing vapor compression process) 冷冻法海水淡化的一种(见冷冻法)。主要特点是利用部分海水在真空条件下的绝热汽化吸热,使其余海水冷冻结冰,而水蒸汽则用压缩法加以回收利用。该法的一种流程如图所示。海水经预冷至接近冰点(约-0.56℃)后进入冷冻室。后者维持大约3.4毫米汞柱的低压状态,于是海水沸腾,部分海水吸热化为蒸汽,而使剩余的海水结冰,这一过程大约使80—95%的纯水成为蒸汽和冰晶,剩余浓海水的含盐量达5—7%,冰晶-浓海水淤浆进入分离洗涤器,用淡水洗去冰晶表面吸附的浓海水,然后送到融化器。从冷冻室汽化出来的水蒸汽用压缩机压缩至4.8毫米汞柱后送入融化器与冰晶直接接触,冰晶熔化和水蒸汽冷凝即得淡水,经热交换器预冷原料海水后作为产品淡水收集起来。分离洗涤器流出的浓海水也经

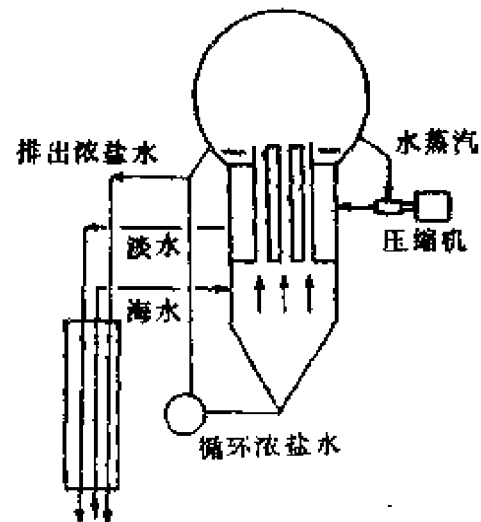


过换热器预冷原料海水后排放。

该法的优点是无需使用致冷剂，可纯粹用机械操作进行淡化。但缺点是装置容量受压缩机容量所限制，一般日产淡水至多为1000吨左右。以色列和美国都曾进行该类装置（日产淡水228米³）的试验运行。

蒸汽压缩真空蒸馏法 (combined system of vapor compression and vacuum distillation) 一种海水淡化方法，由蒸汽压缩蒸馏与多级闪急蒸馏或多效真空蒸馏组合而成。具有较高的热利用率。常为大型装置所采用。美国盐水局曾建造一座日产30400吨淡水的蒸汽压缩-多级闪急蒸馏工厂，造水比19.95，蒸汽压缩机用9187.5千瓦的燃气轮机驱动。日本崎户制盐公司1956年用蒸汽压缩蒸馏与五效真空蒸馏组合，由海水直接煮盐，年产盐37000吨，副产淡水4000吨。

蒸汽压缩蒸馏法 (vapor compression process) 一种海水淡化方法。基本原理如图所示。将蒸发器中沸腾海水蒸发出来的二次蒸汽用压缩机绝热压缩，提高其压力、温度和热焓后再送回蒸发器的加热室，作为加热蒸汽使用，使海水继续蒸发，而其本身则冷凝为产品淡水。原料海水在进入蒸发器之



前先通过预热器，利用冷凝水和排出浓海水进行预热。该法的压缩方式有机械压缩和蒸汽喷射压缩两种，一般采用单效或二效流程。

蒸汽压缩蒸馏的特点是二次蒸汽的潜热得到反复利用，热功效率很高。一旦蒸发起动后就可以靠压缩蒸汽所产生的热进行连续的蒸馏操作，而不需要另外的加热蒸汽。主要存在问题是装置规模受压缩机容量的限制，不易大型化。操作中由于蒸汽飞沫含有盐分，设备腐蚀比较严重。结垢危害也较突出。1963年美国在新墨西哥洲建造一座日产淡水3800吨的二效装置。日本专壳公司利用该法从海水煮盐。

蒸汽吸收真空冷冻法 (vacuum freezing vapor absorption process) 冷冻法海水淡化的一种(见冷冻法)。主要特点是利用真空条件下部分海水绝热汽化吸热,使剩余海水冷冻结冰;所产生的水蒸汽通过吸收剂(例如氢氧化钠)吸收和低压蒸汽喷射器压缩加以回收利用。该法的优点是能量消耗低,装置适于大型化。

该法的一种流程如下:原料海水脱气后,在热交换器预冷至接近冰点温度,然后进入真空度大约为3毫米汞柱的冷冻室中。在冷冻室中部分海水迅速汽化吸热,使剩余的海水冷冻生成冰晶和浓缩海水的淤浆。后者进入对流洗涤塔用淡水洗涤冰晶。洗净的冰晶送进融化器。把冷冻室产生的部分水蒸汽(约38%)用浓氢氧化钠溶液(约49%)吸收。稀释的氢氧化钠溶液在浓缩器中直接用蒸汽加热(121°C, 300毫米汞柱)蒸出所吸收的水,重新成为浓氢氧化钠吸收液,再循环到吸收器中。浓缩器中产生水蒸汽作为蒸汽喷射器的工作气

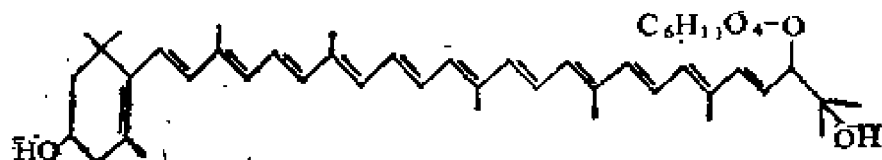
法分为若干种,其中主要有:太阳能蒸馏、多效真空蒸馏、蒸汽压缩蒸馏、多级闪急蒸馏、多效多级蒸馏及其他各种组合方法。

蒸馏法是海水淡化的最主要的方法,发展较早,技术成熟可靠,最适用于大型装置,可用低价能源(如低压蒸汽),因此经济效益较好。产水质量高,含盐量通常为5—10ppm,最大>100ppm,能满足饮用水和工业用水等不同用途的水质要求。作为饮用水时通常需要加入适量的陆地咸水或重碳酸钠。主要存在问题是锅垢(见垢)危害严重,材料腐蚀突出,热浓海水的排放造成一定程度的污染。

蓝斑章鱼毒素 (maculotoxin)

从栖息在澳斯托拉利亚近海的一种小章鱼 *octopus (Hapalochlaena) maculosus* 后部唾液腺分泌的一种毒素。现已证实此种毒素即河鲀卵巢毒素(见河鲀卵巢毒素)。

蓝藻叶黄素 (myxoxanthophyll)



体,把冷冻室中产生的未被吸收剂吸收的蒸汽压缩,然后与工作气体一起送进融化器中,使冰晶熔化,而蒸汽被冷凝。生成的淡水通过热交换器后作为产品淡水放出。

蒸馏法 (distillation) 一种海水淡化方法。在一般温度范围内,海水可视为易挥发的水与难挥发的溶解盐所组成的水盐体系。因此加热海水时只有水汽化,水蒸汽冷凝时便可得到淡水。根据所用的能源、设备和流程不同,该

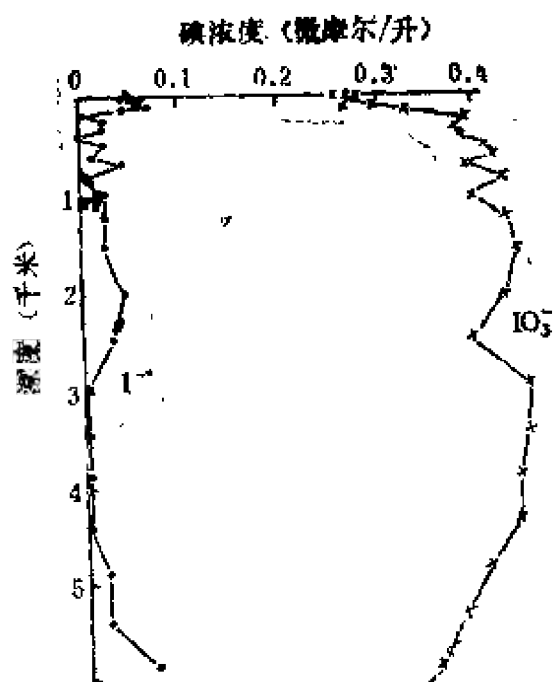
又称粘黄叶黄素。一种单环鼠李糖苷型类胡萝卜素,为蓝藻所特有的色素。紫色针状结晶。易溶于吡啶和乙醇;可溶于氯仿和丙酮;在乙醚、石油醚和苯中难溶。最大吸收带526, 489, 458nm(二硫化碳)

碘 (iodine)

海水中碘的浓度约为0.47微摩尔/千克。热力学计算表明,海水中的 IO_3^- 应占绝对优势,但实际上海水中仍然能测出 I^- 。

海藻有富集碘的能力,其中含碘可达0.7—19.7毫摩尔/千克。我国生产的碘有一部分就是以海带作原料的。

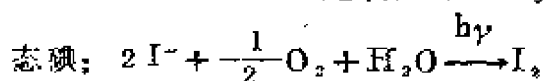
深海中的 ICl_2^- 可能是由 I^- 转化的,而 I^- 则是有机物释放出来的,因此碘离子的垂直分布和碘酸根离子的垂直分布的关系有如物体和它的镜像的关系(见图)。



北太平洋(12°01'N, 158°02'E)
溶解 I^- 和 IO_3^- 的垂直分布

在还原性环境中,如卡里亚科海沟和黑海的深层缺氧水中,碘化物的含量占优势。

雨、雪和海洋大气悬浮物中, I/Cl 比值比海水高,其富集程度一般为 10^2 — 10^3 。G.A.迪安认为,这种碘的蒸发现象是由于浪花将海洋中微小生物的碎片输送到大气中造成的;三宅和角皆堤出水中碘离子经光氧化而产生分子



+ 2OH^- ; J.E.洛夫洛克等测得大西洋表层水中平均有 135×10^{-12} 毫升/毫

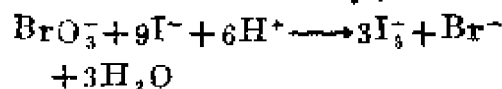
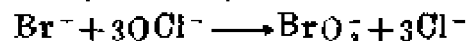
升的碘甲烷,这是一种挥发性的含碘有机物。P.S.利斯和P.G.斯莱特利用海空界面的双膜模式,根据海水和大气中碘甲烷的浓度差,算出由海洋进入大气的碘甲烷总量为每年 2.4×10^{11} 克碘。

碘在海水中的逗留时间是 1.1×10^6 年。

碘量法测溴 (iodometric method for estimation of bromide)

一种测定海水中溴离子浓度的方法。它最初于1937年由I.M.柯尔索夫和H.尤奇提出,此法于1942年被T.G.汤普森和E.科皮首先用于海水。

在微酸性溶液中,用次氯酸盐将溴离子氧化成溴酸根离子,后者与碘化钾和酸反应,生成碘:



这个反应很慢,可用钼酸根离子催化。由上式可以看出,每当量溴产生6个当量碘,然后用标准硫代硫酸钠滴定碘即可。

1966年A.W.莫里斯和J.P.赖利研究了此法的精密度,测得变动系数为0.15%。但对低盐度海水(例如波罗的海)此法重现性差。

硼 (boron) 海水中的硼主要

以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形式存在,硼酸是弱酸,在海水中部分解离成为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,而前者浓度比后者大5倍左右,平均每千克海水中含有 $\text{B}(\text{OH})_3$ (包括 $\text{B}(\text{OH})_4^-$)0.026克,或是0.0045克硼。

海水中硼的氯度比值早期测定值的变动范围为 0.222 — 0.255×10^{-3} ,近十多年来,测定值多在 0.232 — 0.238×10^{-3} 之间,此比值在表层水变化较大,深层水值较稳定。

雨水中硼与氯的比值比海水大几十至几百倍,对此曾有不同的看法,有的认为是火山活动的影响,有的则认为是工业污染或由于植物挥发的结果,但也有人认为是海水硼酸挥发的影响。对北太平洋调查结果表明,在纬度 20° 以北的海区,盐度与硼酸的氯度比值有负相关关系,即盐度低(表示降雨量大)其氯度比值高,相反亦同。但在纬度 20° 以南的区域,则无这种关系,可能还有其他影响因素。

海洋植物对海水中硼有一定的富集作用。每年由河流向海洋输运 $4-6 \times 10^{11}$ 克溶解硼。硼可被吸附在颗粒物上,在河水与海水混合过程中迁出水体,如在英国阿尔德河口混合中有近25%硼被迁出,但多数河口无此现象。

硼酸盐碱度 (borate alkalinity) 在老的海洋化学文献中,认为总碱度(见碱度)等于碳酸盐碱度(见碳酸盐碱度)。从30年代起,已经确认,海水总碱度的一部分与硼有关,并且知道对碱度有贡献的是 $B(OH)_3^-$ 它的浓度可由下式求出:

$$[B(OH)_3^-] = \frac{2.2 \times 10^{-5} Cl}{\frac{a_{H^+}}{K_b^1} + 1}$$

式中 Cl 为氯度, a_{H^+} 为 H^+ 的活度, K_b^1 为硼酸第一表观解离常数,它随温度、盐度而变化。

显然,硼酸盐碱度(即硼酸根离子的浓度)与海水的pH、温度和盐度有关。

置信限 (confidence limits)

统计学的一个术语。实验科学中根据有限次测量的平均值来估计样品总体的平均值,用置信限来确定这个估计值的可靠性。

置信限可以以百分之50、90、95、

或99为基础,也就是说,100次测量中,有50、90、95或99次(即所谓置信度百分之50、90、95或99)总体平均值将在置信上限和置信下限之间(即所谓置信区间)。置信限是由以下方程确定的:

$$C.L. = \bar{x} \pm (tS)/\sqrt{N}$$

其中, $C.L.$ 为置信限, \bar{x} 为 N 次测量的平均值, S 为标准偏差, t 是由 t 分布表上查得的。该表是 α 和自由度(即 $N-1$)间的关系, α 和置信度的关系是: 置信度 $=1-\alpha$ 。如置信度是95%, 则 $\alpha=0.05$ 。

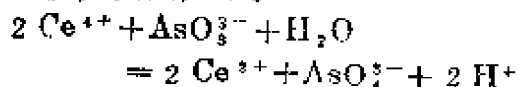
例如,有8次分析的平均值是23.56,标准偏差是0.567,求百分之95置信度的置信限是什么?利用方程式和查表得:

$$\begin{aligned} C.L. &= 23.56 \pm (2.365) \\ &\quad \times (0.567)/\sqrt{8} \\ &= 23.56 \pm 0.48 \end{aligned}$$

所以我们的期望是,在100次分析中有95次的总体平均值在23.98和24.04之间。

催化比色法 (catalytic colorimetry)

用比色法测定催化反应产物(或反应物)浓度变化的一种方法。1955年M.杜布雷维奇用该法测定海水中碘含量。亚砷酸和硫酸铈的氧化还原反应很慢,反应如下:



但在微量碘离子存在下,上述反应就加速进行,可以引起大量 Ce^{4+} 浓度变化,随着 Ce^{4+} 浓度下降,黄色逐渐减退。当反应温度,时间等条件控制一定,亚砷酸盐和硫酸铈大量过量时,反应速度与微量碘浓度有关,也就是 Ce^{4+} 的黄色减退速度与碘离子有关,通过比色测定 Ce^{4+} 的吸光度,即可确定碘离子含量。

测定时配制不同碘离子浓度标准系

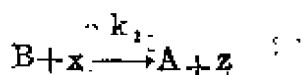
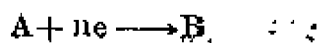
列,加入过量亚砷酸及定量的四价铋盐反应后,固定相同时间,在440纳米波长比色测定标准系列中 Co^{++} 的吸光度,绘制标准曲线(碘离子浓度对吸光度)。将海水样品吸光度与之比较,即可求得海水中碘离子的含量。

催化反应 (catalytic reaction)

在催化剂的影响下所进行的化学反应。化学工业上氮和氢合成氨,二氧化硫和氧合成三氧化硫等反应均是。

催化电流 (catalytic current)

下列电极反应和化学反应平行地进行:



A在电极上被还原为B。溶液里存在着第三种物质x,它具有较强的氧化性,能较快地把B氧化为A,再生的A又在电极上还原,于是就形成一个电极反应-化学反应-电极反应的循环。在此循环中A起催化剂的作用,反应中其浓度几乎不变,而实际消耗的是氧化剂x。这里由于催化反应而增加了电流,称为催化电流。它与催化剂A⁺的浓度成正比,其数值要比扩散电流(见扩散电流)大很多倍。所以它可以提高极谱分析的灵敏度和选择性。这一方法已用来测定海水中的 C_6 。

催化电流是动力电流的一种。所谓动力电流就是受化学反应速度所控制的电流。

催化作用 (catalysis)

见催化剂

催化剂 (catalyst) 如果把某种物质(可以是一种到几种)加到化学反应体系中,可以改变反应的速度(即反应趋向平衡的速度),而本身在反应前后没有数量上的变化,同时也没有化学性质的改变,则该物质称为催化剂。

这种作用则称为催化作用。当催化剂的作用是加快反应速度时,称为正催化剂。当催化剂的作用减慢反应速度时,称为负催化剂或阻化剂。通常由于正催化剂用得比较多,所以一般如不特别说明,都是指正催化剂而言。

许多熟知的工业反应如氮、氢合成氨, SO_2 氧化制 SO_3 ,氮氧化制硝酸,尿素的合成,合成橡胶,高分子的聚合反应等等,都是采用催化剂的。在生命现象中,大量存在着催化作用,例如植物对 CO_2 的光合作用,有机体内的新陈代谢,蛋白质、碳水化合物和脂肪的分解作用,酶的作用都是催化作用。

催化剂的基本特性是:

(1) 催化剂能加快反应到达平衡的速度,是由于改变了反应历程,降低了活化能。至于它怎样降低了活化能,机理如何,对大部分催化反应来说,了解得还很有限。

(2) 催化剂在反应前后,其化学性质没有改变,但在反应过程中参与了反应,即先与反应物生成某种不稳定的中间化合物,此中间化合物再继续反应而生成产物和原来的催化剂。

(3) 催化剂有特殊的选择性,某一类的反应只能用某些催化剂来进行催化。

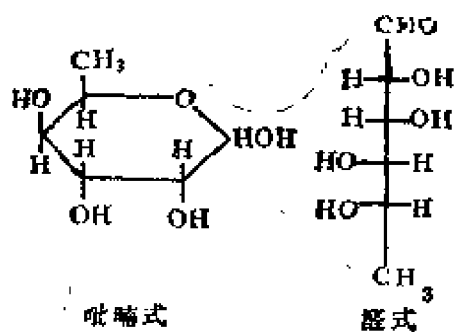
催化毒物 (catalytic poison)

能使催化剂的活性减弱或丧失的少量杂质。如对铂催化剂来说,砷、汞、铅等的化合物都是催化毒物。

L-鼠李糖 (L-rhamnose)

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。脱氧己醛糖的一种,即6-脱-氧L-甘露糖。

植物细胞壁和多种糖苷中的成分。 α 式:无色晶体。自水溶液中结晶者为含结晶水的晶体。熔点 105°C 。溶于水和甲醇。有旋光活性和变旋现象。在海洋浮游生



物中的丰度一般大于阿拉伯糖。也存在于海水、颗粒物和沉积物中。可呈游离或结合的形式存在。

锗 (germanium) 一种痕量元素。它在海水中存在的主要化学形式是 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 。

在西北太平洋 $25^{\circ}00'\text{N}$, $170^{\circ}05'\text{E}$ 处, 锗和硅的浓度存在线性相关关系, 表层水中锗浓度小于 7 皮摩尔/升, 深层水中增加到 115 皮摩尔/升。说明锗和硅一样受到生物活动的影响。

大洋水中锗和硅之比为 0.7×10^{-6} , 奥克罗康尼河河口比值是 0.6×10^{-6} 。浮游植物繁盛时期, 能按此比例从水中吸收锗和硅二种元素。

锡 (tin) 一种痕量元素, 海水中其主要的化学形式是 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 。在缺氧环境中则可能同时会有二价和四价锡。

R.S. 布莱曼和 M.A. 汤泼金最早发现天然水中存在一甲基、二甲基和三甲基锡。C. 惠则证明了微生物能将无机锡甲基化。

人工合成的有机锡广泛地用作塑料的稳定剂、催化剂、农药和防污剂。它们进入海洋造成河口、沿岸水中浓度较高。

J.D. 史密斯和 J.D. 巴顿测得沿岸水中含锡 $0.08 \sim 0.34$ 纳摩尔/千克, 东

北大西洋 $22^{\circ}38'\text{N}$, $20^{\circ}01'\text{W}$ 处为 67 皮摩尔/千克; 加利福尼亚沿岸近表层水样中其浓度是 2.5—7 皮摩尔/升。

1981 年 M.O. 安屈利报道, 墨西哥湾表层水含锡 38 皮摩尔/升, 该湾西部一个站在 250 米深度内, 无机锡和有机锡的浓度均无显著变化, 三甲基锡浓度最高。一甲基锡浓度最低。

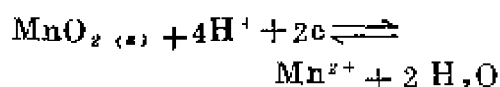
锡在海水中的逗留时间估计是 17000 年。

键能 (bond energy)

见化学键

锰 (manganese) 由于二价锰在充氧海水中能氧化成 MnO_2 , 它难溶于水, 因此海水中溶解态的锰浓度很低。这种氧化反应在 pH 8.5 以下速度缓慢, 因而实际上测得充氧海水中锰的浓度往往高于其平衡浓度。其溶解态的存在形式主要是 MnCl^+ 和 Mn^{2+} 。

在还原性海区, 由于 Mn^{2+} 被还原成 $\text{Mn}(\text{I})$, 故使 $\text{Mn}(\text{I})$ 的浓度大增:



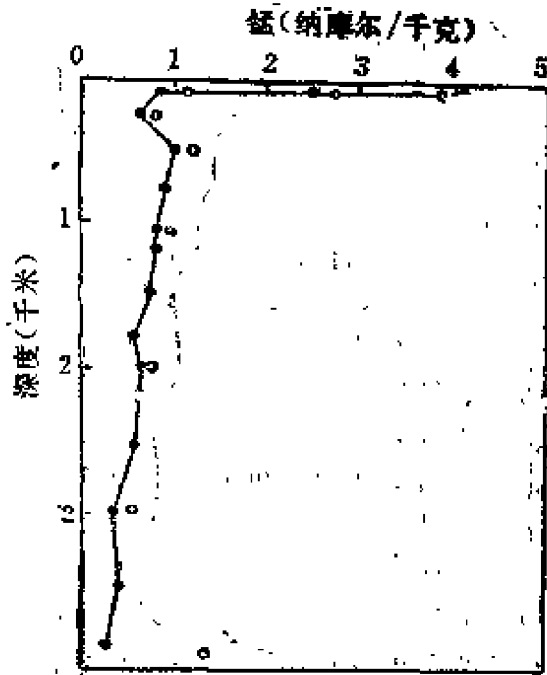
在黑海还原性水层中就进行这个反应, 在深层, 其浓度可能受 MnCO_3 溶度积的控制。

在北半球, 其典型的垂直分布是表层最大, 为 1—3 纳摩尔/千克。在混合层下浓度降低到 1 纳摩尔/千克。

南太平洋表层水锰的浓度低于北太平洋, 一般小于 1.5 纳摩尔/千克; 深水的浓度通常在 0.5 纳摩尔/千克左右。

海水中锰是生物生长需要的痕量元素之一。海藻中含锰 18—910 微摩尔/千克; 海鱼中含 6—84 微摩尔/千克; MnO_2 在海水中能吸附多种重金属, 起到环境净化剂的作用; 锰又是锰结核中的

主要元素,其中结合了钴、镍、锌、铜等元素,有开发的前景。



在东北太平洋 (37°05'N, 124°12'W) 溶解锰 (·) 和总锰 (○) 的垂直分布。

海水中锰的逗留时间是9000年。

詹姆斯方程 (James equation) R.O.詹姆斯1972年提出,固体从水溶液中吸附的现象可用下述方程式描述:

$$\Gamma_i = 2r_i C_i e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}$$

式中 Γ_i 为固体表面的吸附密度, i 代表一种被吸附物, r_i 为其半径, C_i 为其水溶液中的浓度, ΔG_i 为吸附时自由能变化, T 为绝对温度。

詹姆斯认为

$$\Delta G_i = \Delta G_{静} + \Delta G_{水} + \Delta G_{化}$$

式中 $\Delta G_{静}$ 、 $\Delta G_{水}$ 和 $\Delta G_{化}$ 分别代表由于静电相互作用、水合状态的改变,和“化学”作用而引起的自由能变化。这

里所说的化学作用也包括氢键(见氢键)和范德华力(见分子间力)故带有引号。

G.a.帕克斯1975年用此方程讨论了海洋环境中的吸附现象。从上述方程式可以看出,讨论吸附问题,不但必须知道被吸附物在水溶液中的存在形式、大小、和带电的情况(带正电、负电或不带电)以及极化能力,而且还要掌握被吸附物含有什么特殊的基团。对吸附剂同样也要知道其在海水中的表面状态,带电符号等等。只有弄清这些情况,才可以判断水相中元素与固体表面相互作用的性质和程度。

上述自由能变化的三个分项中,如以 $\Delta G_{静}$ 为主,说明发生了离子交换的过程,如果以 $\Delta G_{化}$ 为主,则为特异性吸附(见吸附作用)。 $\Delta G_{静}$ 可为正值,亦可以为负值,但 $\Delta G_{化}$ 恒为负值,即总是有利于吸附。而 $\Delta G_{水}$ 恒为正值而不利于吸附。换句话说,吸附发生之前,必须先脱水而消耗能量,从而导致 Γ_i 减小。因此高价而半径小的离子水合作用强烈,不利于吸附。从这个角度看,当其发生水解或络合时,吸附就容易一些。

鲈鱼毒素 (scombrototoxin)

一种含于鲭科和竹刀鱼科包括鲭鱼、鳓鱼和金枪鱼中的毒素总称。具有明显的稳定性,家庭或工业蒸煮不能使之破坏。化学组成和结构未知。食后引起过敏性中毒,症状与组胺中毒相似,剂量未知。一般当鱼肉组胺含量在10—20毫克/100克以上便不宜食用。这类鱼的新鲜鱼肉无毒,但一般含有较大量的游离组氨酸。保存不善时组氨酸易为强脱羧作用的细菌如摩氏变形杆菌、组氨无

色菌等脱羧,生成组胺或类组胺物质(如秋刀鱼毒素saurine)。当积蓄超过人体中毒量时食后引起中毒。其他胺类化合物如三甲胺及其氧化物(胍基丁胺、磷酸胆碱、甲基亚氨脲)能增加组胺中毒效应。

鲍灵 (paolin) 从鲍鱼(*Haliotis rufescens*)、乌贼(*Loligo pealii*, *Loligo sp.*)、牡蛎(*Crassostrea Virginica*)、凤螺(*Strombus gigas*)、海蜗牛(*Sea snail*)和硬壳蛤(*Mercenaria mercenaria*)提取的一种抗菌成分,称为鲍灵I;另一种抗病毒成分称为鲍灵II。结构未确定,可能属于蛋白质类化合物。鲍灵I的分子量约5000—10000。由蛤肝制得的一种抗肿瘤活性成分称为鲍灵III或GLE(蛤肝提取物)。白色至淡棕色粉末。分子量约8000—15000。结构未定,可能为糖蛋白或其混合物。

微孔滤膜 (millipore filter)

用不完全交联的,部分取代的纤维素醋酸酯和硝酸酯的混合物制成的。美国马萨诸塞州贝德福的密立波公司出品。

在海洋化学的研究中,这种滤膜用来分离海水中的悬浮物。一般将海水中通过孔径0.45微米滤膜的物质称为“可溶性”的,截留在滤膜上的则称为“颗粒态”的。

微孔滤膜的孔结构有如海绵,其孔道是不规则的,孔的大小也不均匀。规格上的孔径是平均孔径。其孔径范围从10毫微米至5.0微米,孔隙率高达80%,膜厚约0.15毫米,温度适应范围为-20—80℃,在高温下,其孔径因收缩而减小。

这种膜的吸湿性强,因而它的重量受空气湿度的影响较大。目前用重量法

测定悬浮物的量已不用这种膜而改用吸湿性较小的核孔滤膜(见核孔滤膜)。

目前,国内也生产类似的产品。

微层富集作用 (microlayer enrichment) 一般指组分在海洋表面微层中的浓度,比在微层下面的次表面水中为高的现象。富集作用的大小通常用富集因子 F 表示:

$$F = \frac{\text{在表面微层中的浓度}}{\text{在次表面层中的浓度}} - 1$$

发现天然的海洋表面对表面活性有机物质、氯代烃类、石油产品、痕量金属、营养要素以及微生物等均有富集作用。产生富集作用的机制比较复杂,通常认为上升气泡和表面活性物质起重要作用。例如上升气泡能自水柱中吸附有机物质和无机离子,气泡在海-空界面上破碎时一部分被吸附物残留在海洋表面上;界面上高浓度的表面活性分子能通过键合作用、增溶作用等使金属离子和疏水有机物发生富集;由大气进入海洋的污染物(如滴滴涕、多氯联苯等)也能较多地被截留于表面上。

微荧光法测定铵 (microfluorometric method to measure ammonium) 1978年W.S.加德纳提出的一种测定天然水中铵离子的方法。先用色层法把水样中的铵离子与氨基酸分开,并让它与邻苯二醛反应,生成一种发荧光的产物,然后进行荧光测定。

本法灵敏,海水中 NH_4^+ 浓度低到0.2 μM 亦可测出。在0—100 μM 浓度范围内,荧光与浓度成正比,分析一个样品需要10分钟。所需样品的体积不到0.5毫升。

微量分析 (micro analysis)

一般指试样重量为0.1—10毫克的化学分析方法。分为微量定性分析和微量定量分析。前者常借点滴分析、显微镜分析来鉴定未知物的成分;后者常借重

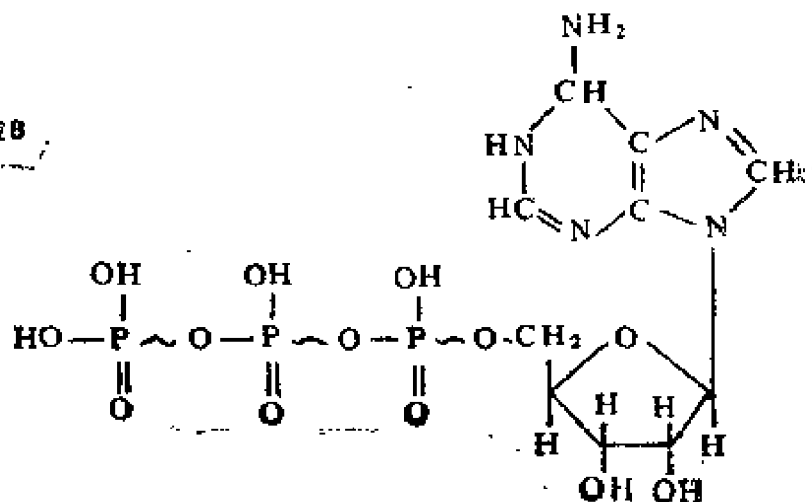
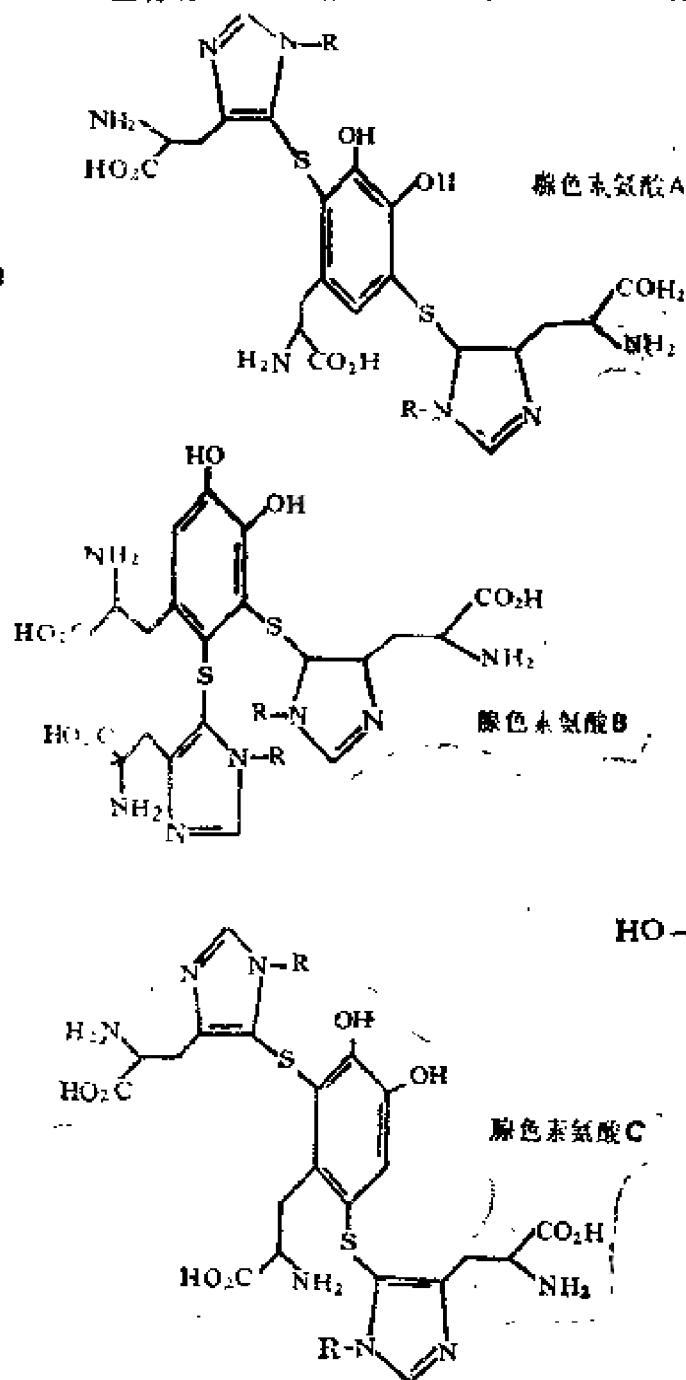
量、容量、仪器等分析方法来测定未知物的组成。此法试样和试剂用量少,但操作技术要求较高。

腺色素 (adenochrome) 一类含铁色素。存在于软体动物蛸类 (*Octopus vulgaris*, *O. bimaculatus*) 鳃心脏的腺组织。在卵巢和变形细胞等部位也有存在。可用弱碱提取,在偏酸条件

用有机溶剂沉淀而得。红色无定形粉末在505nm有宽吸收带。用0.5M HClO₄~2% 巯基乙酸提取,再用Sephadex G-10, Sephadex LH-20 和 Dewex. 50W-X8 分级可得脱铁腺色素 (*deferradenochrome*)。无色固体,最大吸收带306nm,在pH10时为320nm。脱铁腺色素为复杂的相关多肽的混合物,由甘氨酸与三种腺色素氨酸 A, B, C (*adenochrome* A, B, C) 所生成。

后者的咪唑基氮有 $\frac{1}{4}$ 甲基化。但多肽链的顺序未定。生理作用不明。

腺苷三磷酸 (adenosine triphosphate) 又称三磷酸腺苷,全称腺嘌呤核苷三磷酸,简称ATP。是由一分子腺嘌呤、一分子核糖和三分子磷酸结合成的核苷酸:

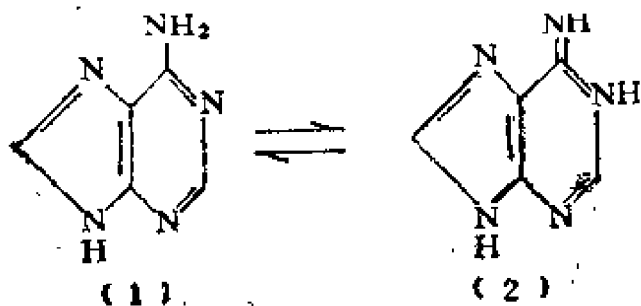


ATP存在于一切生物体中,在细胞浆中浓度比较恒定。ATP中磷酸之间的键能很高,在生物化学中称为高能键(用~表示),为生物体内能量利用和贮存的主要物质。生物体必须从环境中获得能量才能生存,植物通过光合作用利用太阳能,异养生物利用食物中的糖类等有机物发生氧化、分解、还原等反应所释出的能量。这些能量都是先转化为ATP,需要时再经ATP的高能键水解释出,供生物体用于生物高分子和其他生物分子的合成、细胞的运动、无机离子和营养物质的主要输送等方面。

ATP随生物的死亡而迅速衰变,因此其在海洋颗粒物中的含量,可作为枯测颗粒有机物中活物质的比例,或作为生物量的间接指标。不同海洋生物中细胞碳对ATP的平均比例常数为250。其含量通常用荧光素-荧光素酶法测定。

海水中ATP的浓度范围为10—2000毫微克/升。在间隙水颗粒物中的含量较高。溶解态ATP(DATP)的含量以富营养区表层水中为最高,随深度的增加而减少。利用ATP的不稳定性,可作为跟踪海水中不稳定有机物的生产和转化的指示剂。DATP的去向包括:(1)在海水中自然水解;(2)受胞外ATP酶作用的酶促水解;(3)生物摄取和同化。通常细菌起主要作用。

腺嘌呤 (adenine) $C_5H_5N_5$ 。又称6-氨基嘌呤。一种稠杂环化合物。为构成核酸的一种含氮碱。有互变异构现象:



在生物细胞内主要以左边异构体(1)的形式存在。从水中结晶者为针状晶体(含三分子水)。溶于热水,微溶于乙醇,不溶于乙醚和氯仿。无水晶体加热至360—365°C时分解。存在于海洋生物、海水和颗粒物中。分子中氮含量很高(C/N原子比值为1),其存在对海洋样品中有机氮的含量影响较大。在有机地球化学的研究中作为一种生源标示物。

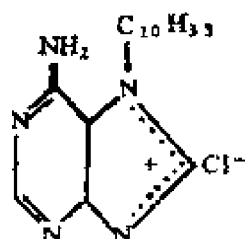
缝隙腐蚀 (crevice corrosion)

亦称间隙腐蚀。腐蚀性介质中金属材料的缝隙和其他隐蔽部位经常发生的严重局部腐蚀(见腐蚀形态)之一。当金属与金属之间或金属与非金属之间存在缝隙时,缝隙内外的氧浓度和电解质溶液组成常有差异,并且还伴有自催化作用。由此形成活化-钝化电池(见活化-钝化电池)或浓差电池(见腐蚀电池)后,更加剧阳极区——缝隙内部点蚀。在海洋环境中金属材料的间隙处,如螺栓与螺母之间,铆钉与基体之间,衬垫或衬圈下面,以及附着生物底下,若积存有盐水时,最容易发生缝隙腐蚀。不锈钢和铝合金的钝化状态(见金属钝化)需要供氧维持,缺氧的缝隙深处容易变为活化状态,所以它们对缝隙腐蚀比较敏感。海洋大气带的金属构筑物,由于盐雾、潮湿和降水,使缝隙内外形成导电水膜(见水膜),也会发生缝隙腐蚀。一般缝隙内腐蚀呈坑点状。腐蚀速率(见腐蚀速率)随外部面积相对增大而加剧,并且与缝隙的宽度和深度有关。合理设计与正确施工对于防止或减轻缝隙腐蚀尤其重要。例如采用无缝隙焊接工艺,使用疏水材料作衬垫,缝隙处用绝缘防水涂料或胶泥密封等。此外,也可使用涂料(见涂料)和阴极保护(见阴极保护)来减轻海洋设施中金属结构的缝隙腐蚀。

群海绵素

(agelasine)

一种腺嘌呤衍生物。熔点 190—195°C (分解)。从群海绵 (*Agelas dispar*) 的乙醇提取液中分离得到。具有类皂苷的作用

**叠层过滤 (stack filtration)**

使海水试样通过两个或两个以上的叠置滤膜进行过滤。在海水颗粒有机碳的分析中, 为了定量地分离颗粒物, 通常

是使海水试样通过一层玻璃纤维滤膜 (或银质滤膜), 颗粒物被阻留在滤膜上。但滤膜对海水中的溶解有机物质有吸附作用, 使测定值偏高。叠层过滤旨在对此作校正。在上层滤膜中测得的有机碳含量, 包括真实的颗粒有机碳和被吸附的溶解有机碳两部分, 在下层滤膜中测得的有机碳含量仅代表被吸附的溶解碳, 两者的差值为颗粒有机碳的含量。这种方法的准确度尚有争议: 过滤时下层滤膜的底面可能有新的颗粒碳形成, 使空白补偿值偏高; 而且叠层过滤所需时间较长, 增加了试样受沾污的机会。

14画

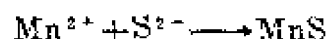
滴汞电极 (dropping mercury electrode) 由不断地从毛细管中滴下的汞滴组成的电极。常用于极谱分析。汞于一定压力下在毛细管中形成最大汞滴时开始滴落, 滴落的时间间隔以及每只汞滴的性质均可保持一定。滴汞电极被广泛使用的原因, 是它能够再生成新的且完全相同的表面。这是它的独特性质。

滴定 (titration) 在容量分析中把含有别种成分的溶液加到含有某种成分的溶液里使其反应时, 是将其中一种溶液放在烧杯里而把另一种溶液从滴定管里滴下使其进行反应, 这种操作称为滴定, 被滴下的溶液叫做滴定剂。

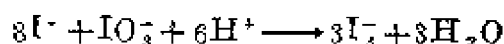
滴定曲线 (titration curve)

在容量分析中, 在标准溶液和被测溶液进行滴定时, 溶液的某种特性 (如 pH 值、氧化还原电位等) 随标准溶液的加入量而逐渐变化。将标准溶液的用量和相应的特性变化, 标绘出的曲线, 做滴曲叫定线。

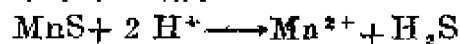
滴定法测定硫化氢 (titrimetric method for determination of hydrogen sulphide) 1969年A.T. 安德森和L. 弗恩提出的一种测定海水中H₂S的方法。向水样加入硫酸锰试剂和碱性碘化钾, 产生硫化锰并与氢氧化物一起沉淀:



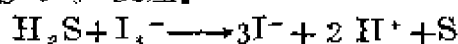
用虹吸的方法, 取出无硫化物的上层清液, 然后加入定量的碘酸钾, 再加入硫酸:



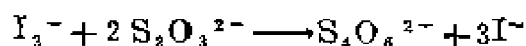
摇动使沉淀溶解:



H₂S与I₂反应:



将溶液定量转移至锥形瓶中, 然后用硫代硫酸盐溶液滴定, 即可求H₂S的浓度:



本法简单, 且只需氧试剂)。按弗恩意见, 此法对H₂S并非特效, 因为所得结果中也包含了其他还原剂的作用。这可

为研究水中氧的短缺提供一个较好的量度, 因此本法可能对研究生物学问题是重要的。

滴定剂 (titrant)

见滴定

滴定终点 (titration end point)

见等当点

滴定度 (titer value) 容量分

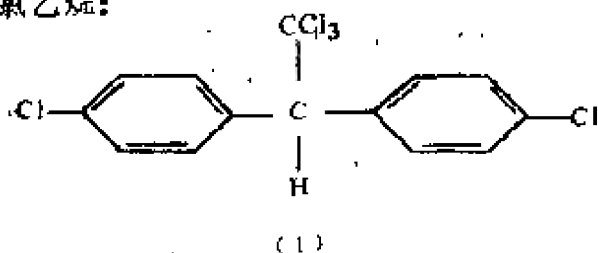
析中一种表示标准溶液浓度的方法。通常用1毫升溶液中所含该物质的克数表示, 或1毫升溶液相当于被测定物质的伯克数表示。在工业分析中应用较多。

滴定碱度 (titration alkalinity)

见碱度

滴滴涕 (dichlorodiphenyl trichloroethane) 为DDT的音译名。

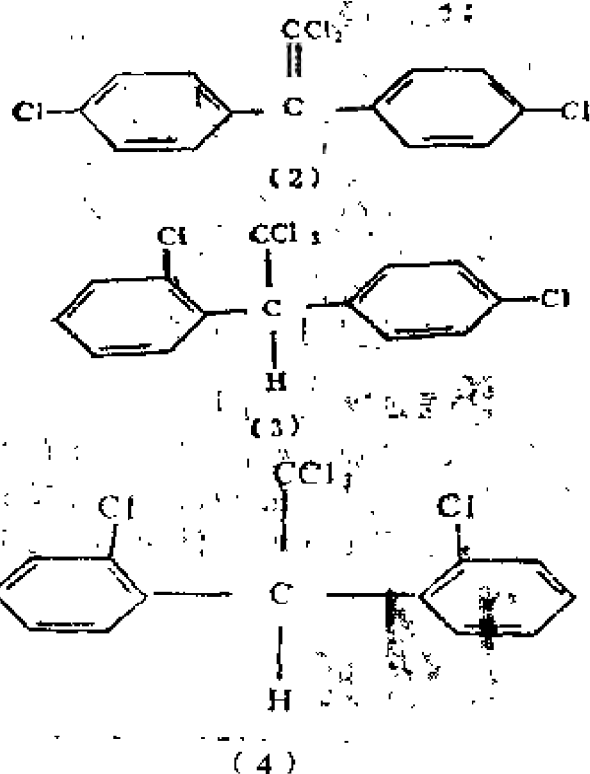
又称二二三。一般指对, 对'-滴滴涕或P, P'-DDT (1), 学名为双-对氯苯基三氯乙烷:



为一种有机氯杀虫剂。无色晶体。熔点108—109°C。比重1.55 (25°)。难溶于水, 室温下的水溶度为1.2微克/升; 易溶于有机溶剂, 为亲脂性化合物。20°C时的蒸汽压为 1.5×10^{-7} 毫米汞柱。化学性质稳定, 但在碱的作用下能降解为DDE (2)。可加工成粉剂、可湿性粉剂、乳剂或油剂等使用。供农林业、卫生、粮食等方面防治害虫用。具胃毒和触杀作用, 药效长而持久。工业产品中还含有少量邻, 对'-滴滴涕 (O, P'-DDT) (3) 和邻, 邻'-滴滴涕 (O, O'-DDT) (4) 等。

滴滴涕作为杀虫剂使用已有40余年的历史。在控制农作物虫害和人类疾病

方面曾发挥积极作用。据估计, 仅在最



初10年中, 由于滴滴涕的应用至少挽救了500万人的生命, 使农业免遭虫害的损失达200亿美元。六十年代初开始注意到其对人类环境的危害。例如它长期残留于环境中, 半衰期为数年到数十年; 滴滴涕能通过食物链的传递而逐步积累, 并在类脂相中浓集。例如, 大气中浓度为 3×10^{-6} ppm的滴滴涕降落于海水中时, 通过海水→浮游生物→鱼类→海鸟等食物链的逐级传递和富集, 海鸟体内滴滴涕残留物的浓度可达25 ppm, 即富集了数百万倍。对生物有明显的毒害作用。在世界上一些受滴滴涕污染严重的海区, 若干经济鱼类、虾、蟹、食鱼海鸟和哺乳动物已出现种群衰落或不能繁殖的现象, 许多海产品已不能食用。因此一些国家或地区已对滴滴涕施以限禁措施。但即使在滴滴涕完全停止使用之后, 在相当长的时间内其残留物仍将继续流动于人类环境中。是一种全球性污染物。

滴滴涕可由大气、河流、污水和下水污泥的携带进入海洋。

在海水、悬浮物、表层沉积物、海洋表面膜和各种海洋生物体中都能检出滴滴涕残留物的存在。目前在海水中的含量一般为ppt级。悬浮物和表面膜对滴滴涕有吸附作用,在表层沉积物和表面膜层中的浓度常比本体海水高2—3个数量级。目前在海洋浮游生物中的含量一般为0.001—0.2ppm随食物链的传递而逐级升高,在有些海洋哺乳动物中观测到高达100ppm的浓度。

漏斗取样法 (funnel sampling method) 一种收集海洋表面微层样品的方法。1974年为R.J.莫里斯首次采用。将一个直径约为20厘米的大型聚乙烯漏斗浸入海水表面之下,通过封闭的漏斗茎将其垂直取出,便能取得面积约为300厘米²的表面样品。将海水缓慢排出,使有机膜残留下来附着在漏斗壁上,用少量有机溶剂(例如氯仿和甲醇的混合溶剂)对漏斗壁作洗提,在洗提液中分析表面微层的化学成分。

赛冷, L.G. (Lars Gunnar Silen 1916—1970) 瑞典海水物理化学家。他阐明了决定海水化学组成的各种反应,为海洋化学的研究工作奠定了新的基础。他大胆革新的关于海水特性的概念还为现在正在进行的许多科研项目提供了根据。

在从事海洋科学工作以前,他已经是世界上杰出的无机化学家。他早期曾研究过氧化物和碱式盐的x射线分析。但他的特长还是溶液化学,特别在络合物方面。他是《金属离子络合物稳定常数》一书的主要作者。去世时,他正为这本书的第三版而工作。他一生共写出500多篇论文。

他进入海洋科学是从1959年8月31

日到9月12日在纽约召开的国际海洋学会议上所作的讲演开始的,这次讲演的题目是“海水物理化学”其中他提出把平衡计算用于海水体系。他对海水中的某些天然的化学现象提出了新的解释,这种解释与化学上流行的概念相一致。

赛特谢诺公式 (Setchenow equation) 表示恒温条件下海水中气体溶解度与盐度 S 关系的公式,即

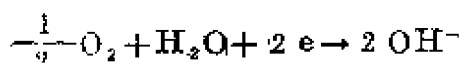
$$\ln \alpha = b_1 + b_2 S$$

式中 β 为邦森系数(见邦森系数) b_1 和 b_2 在特定温度下为常数。 S 为海水的盐度。

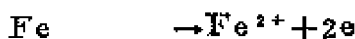
腐蚀反应(corrosion reaction)

泛指金属腐蚀过程中所发生的反应。在化学腐蚀(见化学腐蚀)过程中,金属直接同周围腐蚀性物质发生化学反应,经相互之间直接电子转移而形成化合状态的腐蚀产物(见腐蚀产物)。在电化学腐蚀(见电化学腐蚀)过程中发生间接的电子转移,金属失去电子而氧化,介质中的去极化剂获得电子而还原。两者可在不同部位上进行,并且往往伴随着次生反应。海洋环境中的金属腐蚀一般属于电化学腐蚀。例如钢铁在海水中的腐蚀反应可表示为:

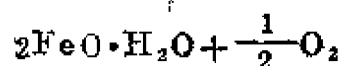
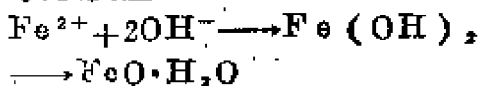
阴极反应



阳极反应

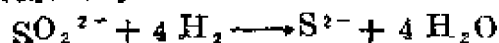


次级反应

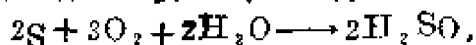


在细菌腐蚀(见细菌腐蚀)过程中,还常常包含有生化反应和生物去极化反应,例如硫酸盐还原菌按下式使硫酸盐

原成硫化物:



硫氧化细菌能按下式使硫氧化成硫酸:



腐蚀电池 (corrosion cell) 是描述电化学腐蚀 (见电化学腐蚀) 的基本模型。包括发生氧化反应而遭受腐蚀的阳极和发生还原反应而得到保护的阴极, 以及含有去极化剂 (见去极化剂) 的电解质溶液和电子迁移通路等四部分。腐蚀电池可大体分为金属差异电池和介质差异电池两大类。金属差异电池是指相同介质中自然电势不同的电极所组成的电池。其中阴、阳两极可以是不同材质, 也可以是相同材质但具有不同电的物理性质、化学结构或表面状态。例如异种金属电池和活化-钝化电池 (见活化-钝化电池) 等。介质 (差异池是相同电极处于不同介质中具有电势差) 所构成的电池。不同介质包括电解质不同, 去极化剂不同, 浓度不同和温度、压力等物理因素不同。在海洋腐蚀中, 通气差电池 (见通气差电池) 即氧浓差电池最为常见。实际上的腐蚀电池往往包含有若干导致电极电势差的内、外因素, 亦即两类电池融集一体。腐蚀电池可以是宏观的也可以是微观的, 后者称为腐蚀微电池。一般海洋腐蚀现象都可以用腐蚀电池分析和研究。

腐蚀电势 (corrosion potential) 一般是指金属材料在腐蚀性介质中整体的自然电势。对于原电池作用所造成的金属电化学腐蚀 (见电化学腐蚀), 只有当介质电阻极小、阴极区和阳极区细密相间的均匀腐蚀 (见腐蚀形态), 材料整体才具有宏观均一的电势值, 例如对于海水中的碳钢挂板所测得的电势, 即是腐蚀电势。但是, 对于局部腐蚀 (见腐蚀形态) 来说, 特别是当介质电阻较大、阴极区和阳极区明显分

开时, 则金属表面上的阴极区和阳极区具有各自的腐蚀电势, 其间存在一定的电势差。即使均匀腐蚀, 通过微区电势测量也可能分别得到阴极腐蚀电势和阳极腐蚀电势。实际上只有阳极区的自然电势才应当具有腐蚀的含意。腐蚀电势是不可逆电极过程所表现的非平衡电势。该电势虽然可以具有表观上的相对稳定值, 但严格说来是不稳定的, 常随腐蚀进程而不断变化。

腐蚀产物 (corrosion product) 在腐蚀性环境中, 金属材料由于化学或电化学反应而生成的表面产物。其组成、结构和理化性质与材料、环境及其界面反应密切相关, 并且影响着腐蚀过程的进行。海洋环境中金属材料的腐蚀产物主要是金属水合氧化物或氢氧化物, 其次是碳酸盐和硫化物。当腐蚀产物是稳定、连续、封闭、可塑和能够自动愈合的膜层时, 往往使材料的耐蚀性显著提高, 堪称保护膜。除金属自身钝化 (见金属钝化) 特性外, 通常采用合金化方法 (如不锈钢和铝黄铜)、化学方法 (如铬酸氧化和磷酸处理) 和电化学方法 (如阳极氧化) 来形成防蚀性保护膜。粗厚、疏松、质脆而不连续的腐蚀产物, 如海水中钢铁表面上的锈层和牺牲阳极的氧化产物, 一般不具保护性。甚至由于造成表面状态的差异而形成局部电池 (见腐蚀形态), 结果反而会促进腐蚀。

腐蚀形态 (corrosion forms) 系指金属材料腐蚀损坏的表观形态。大体可以分为均匀腐蚀 (或全面腐蚀) 和局部腐蚀。均匀腐蚀是常见的腐蚀形态, 腐蚀反应 (见腐蚀反应) 不同程度地分散在整个或大部分金属表面上进行。因此, 腐蚀电池 (见腐蚀电池) 的阳极和阴极在宏观上难以区分。局部腐蚀主要是集中在金属表面的一定部位和

区域,其他部分则腐蚀较轻或腐蚀甚微。因此,腐蚀电池的阴极和阳极比较容易区分。单从局部腐蚀的外观情形来看,主要有小孔腐蚀(见小孔腐蚀)、晶间腐蚀(见晶间腐蚀)、面下腐蚀、溃疡状腐蚀、选择性腐蚀(见选择性腐蚀)和腐蚀破裂(见应力腐蚀)等。在海洋环境中的碳钢和低合金钢常表现为均匀腐蚀,而高强度钢、不锈钢和铝合金则经常发生局部腐蚀。局部腐蚀往往不易察觉,而且难于控制,所以其危害更为严重。

腐蚀试验 (corrosion tests)

是为了调查研究和评价金属材料设备的腐蚀情况所进行的试验。由于材质和环境的复杂性,相应的腐蚀试验方法也是多种多样的,并且经常还需要按照实际条件和具体要求,同时采用几种试验方法来研究和解决同一个腐蚀问题。只有计划周密、操作完善的试验才能获得重现性和可靠性较好的腐蚀资料。在海洋腐蚀研究中常用的腐蚀试验方法有(1)现场腐蚀试验。如暴晒试验,挂板试验,长尺试验和实际运转试验等;(2)模拟腐蚀试验。如中间设备运转试验,电连接模拟长尺试验,闭塞阳极模拟小孔腐蚀试验,超声(或振动)模拟空泡腐蚀试验等;(3)加速腐蚀试验。如盐雾箱试验,加速轮试验,应力腐蚀试验,腐蚀疲劳试验,旋盘试验,流动试验,射流试验等;(4)性能测试试验。如锈层分析,电学与电化学测试,腐蚀因子或缓蚀因子的正交试验等。



腐蚀环境 (corrosion environment) 泛指影响金属腐蚀的外界因素。大体分为化学、物理和生物三方面。化学方面包括周围介质成分及其化学性质,例如海水的盐度、pH和溶解氧含量等。物理方面包括周围介质的物理性

质与作用能,例如介质的温度、湿度、流速和金属材料所受的压力、张力、冲击、振动和摩擦等机械作用,以及特殊情况下的某些声、光、电、磁、热等作用。生物方面包括生物活动及其代谢产物,以及某些人为因素等,例如生物附着与污损(见生物污损腐蚀)是海洋腐蚀中重要的生物因素。实际工作中所指的腐蚀环境,常常是指容易引起金属腐蚀的介质环境,如工业地区的大气、污染严重的江河、化工生产的物料、潮湿多菌的土壤和复杂多变的海洋环境。

腐蚀疲劳 (corrosion fatigue)

由于介质腐蚀性和交变循环应力的协同作用使金属材料的强度降低而过早地破坏,称为腐蚀疲劳。在腐蚀性介质中,金属材料往往比在空气中更容易受力断裂。周期性的机械作用主要是拉伸应力,但也可以是压缩应力。在发生小孔腐蚀(见小孔腐蚀)的情况下,拉伸应力的反复作用能使电势较负的蚀痕底部产生应力集中,从而加剧了该处的阳极溶解和破裂,造成“恶性循环”。腐蚀疲劳所产生的裂缝有时在晶间发生,但通常呈穿晶型,并且很少有分枝现象。裂缝逐渐深入到材料内部,最终造成材料的机械性断裂。断开后的金属表面上覆盖有大面积的腐蚀产物(见腐蚀产物)和较小的脆断粗糙面。研究和测定腐蚀疲劳的方法有三种:(1)对浸泡在腐蚀介质中的试片施加一定强度的交变应力,测量试片破坏时的循环次数;(2)施加一定强度和循环次数的交变应力后,测量试片机械强度的降低;(3)将速度恒定的交变应力施加一定时间(即循环次数恒定)后,测量试片的腐蚀疲劳强度(或限度),即不发生腐蚀疲劳破坏的最大应力强度。对于腐蚀疲劳的防护措施有:(1)尽量减少交变应力;(2)增加受力部位的

材料强度；(3)用适当热处理消除应力；(4)用喷丸处理(见喷丸处理)产生压应力；(5)使用有效的缓蚀剂(见缓蚀剂)。

腐蚀速率 (corrosion rate)

腐蚀评价中常用单位时间内，单位面积上腐蚀了的材料质量来表示腐蚀速率，这可由下式计算之

$$K = \frac{W_0 - W}{S \cdot t}$$

其中 K 是腐蚀速率，克/米²·时； W_0 是试验前的材料质量，克； W 是试验后的材料质量，克； S 是材料面积，米²； t 是试验时间，小时。现场测试和生产实践中常用单位时间内的材料腐蚀深度或厚度损失(例如毫米/年)来表示。两种表示方法的换算公式为

$$K' = \frac{8.76K}{d}$$

其中 K' 是以毫米/年表示的腐蚀速率； d 是材料密度，千克/分米³。此外，国际上惯用的腐蚀速率单位还有毫克/米²·时；毫克/分米²·天；克/米²·年；密耳/年；英寸/年等等。上述单位都适用于表示较长时间内均匀腐蚀的平均速率。对于局部腐蚀(见腐蚀形态)还需要做另外的腐蚀评价，例如对于孔蚀(见小孔腐蚀)则需要观测单位面积上的蚀点数、蚀点平均深度和最大深度等。

腐蚀控制 (corrosion control)

采用适当措施防止或减轻金属材料的腐蚀，简称防蚀。腐蚀控制大体从四个方面进行，(1)金属。通过提高纯度、添加合金元素和适当热处理来提高金属耐蚀性。例如开发各种海洋用钢、海洋用铜合金与铝合金。(2)环境(见腐蚀环境)。除去周围介质中的腐蚀性物质和促蚀剂(见促蚀剂)，添加

缓蚀剂(见缓蚀剂)，消除和减小机械性破坏作用等。例如空气去湿，海水脱气(见脱气)和酸洗液缓蚀。(3)金属与环境界面。对金属进行表面处理和涂覆各种隔绝层。例如氧化、磷化、电镀、涂漆、搪瓷以及喷涂或包覆保护性金属层与非金属层。(4)设计与施工。正确地选材配合，合理的结构设计，严格地施工操作，以及施加有效的电化学保护等。例如尽量避免异种金属接触与缝隙，设法减轻流体对设备的冲击与摩擦，注意减小金属材料的应力与负荷，适当采用阴极保护(见阴极保护)与排流(见排流法)。实际上腐蚀控制是一项综合性技术。为了提高防蚀效果，往往同时采用几种防蚀方法，即联合保护法。例如船舶防蚀采用的是涂料与牺牲阳极(见牺牲阳极法)联合保护法。

腐植化作用 (humification)

简称腐植化。在土壤、海洋环境中，在微生物和其他自然条件的作用下，死后生物残留物的简单成分或分解作用的中间产物(例如糖类、氨基酸、酚类、类脂物等)，经过化学和生物化学的合成作用，而形成一类性质稳定的高分子量复杂有机物质的过程。这种复杂有机物质称为腐植质。在海洋中形成的称为海洋腐植质或海水腐植质。海洋腐植质和土壤腐植质之间是有差别的；海洋腐植质能抵抗细菌的进攻和化学的氧化作用。是海水有机物质中的一种主要组分。

腐植化与矿化作用截然不同，前者主要是合成过程，后者则是分解过程。

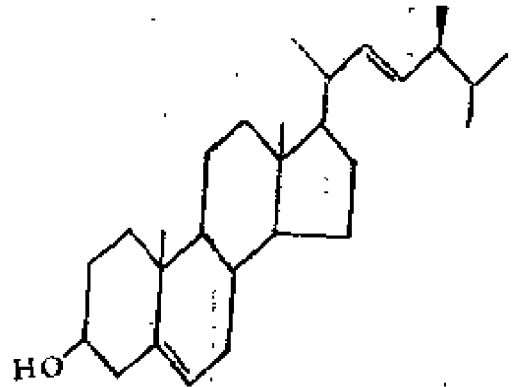
福希哈默尔, J.G. (John George Forehammer 1794—1865) 丹麦海洋化学家。在基尔大学攻读化学、药学。1820年获博士学位。后随丹麦

H. ch. 奥斯特德教授研究物理学。嗣后任哥本哈根工程研究所所长, 还担任丹麦科学院干事。在海洋化学方面, 自1843年开始, 他化了二十年的时间, 分析了数百个海水样品, 根据海水盐度的不同和氯化物的量来追踪波罗的海和大西洋水团的运动; 1865年证实在含大量有机物的海水中有硫化氢存在。并指出在这样的水中硫酸根离子与氯离子的比值比大洋水要低; 同年, 在海水中又检出了氮、磷酸盐、硅、锰、铁、铝、镉、氟要素, 特别是以检出镉、氟二元素而闻名; 他不仅分析了海水, 而且也分析了海草和海产动物, 在其体内测出了银、铜、铅、镍。从而确定这些物质在海水中的存在; 同时还定量地检出了锂、铷、铯、铊、金等。此外, 还调查了融冰水与江河水对海水的影响; 考察了从江河流入海洋的无机物的行踪, 他认为: 尽管在江河里存在着较多的钙和硅酸, 但在海水中出现的量却减少了, 究其原因, 可以解释为被海洋生物所吸收, 用于身体内的骨骼成长。

褐藻丹宁 (phaeophycean tannins) 存在于褐藻, 如海带目 (Laminariales)、墨角藻目 (Fucales) 和水云目 (Ectocarpales) 藻类细胞中的藻泡 (或称为含鞣酸体) 内, 一类具有丹宁性质的复杂混合物。主要成分为间苯三酚和由间苯三酚生成的各种含芳基-片基键或芳醚键的缩合产物。有些缩合产物的芳环上还含有取代羟基和氯原子。能部分排入海水中, 具有抗菌活性和杀藻作用, 防止其他海藻的附着。

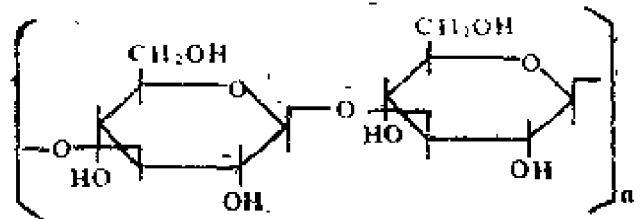
褐藻甾醇 (fucosterol) 又称岩藻甾醇。分子式 $C_{28}H_{48}O$ 。无色结晶。熔点 124°C 。溶于乙醇、丙酮、乙醚、石油醚和氯仿。 $[\alpha]_D^{25} -38^{\circ}$ (氯仿)。化学结构为(24E)-豆甾-5,24(28)-

二烯-3 β -醇。1934年首次从墨角藻分离得到。为褐藻的主要甾醇成分, 含量可达0.2%左右。墨角藻属、鹿角藻属、



海带属和泡叶藻属含量较高; 绿藻、金藻、黄藻、硅藻和红藻的某些种类也有存在。具有降低血中胆固醇的生理作用。

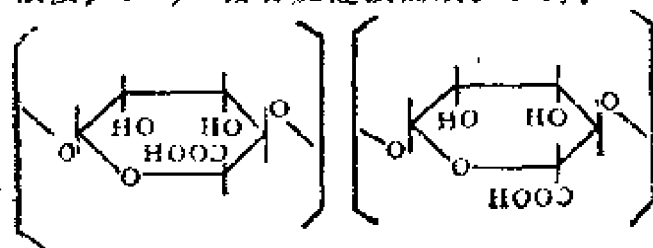
褐藻淀粉 (laminaran, lamin-



arin) 又称海带多糖、海带淀粉和昆布素。褐藻的一种储存多糖, 含量在10—15%之间。海带科 (Laminariaceae) 含量较高。生理作用与高等植物的淀粉相似。某些单细胞海藻也有其存在。可用5%盐酸、氯化钙或氯化钡水溶液提取制得。化学结构为1,3-葡聚糖, 即由 β -D-吡喃葡萄糖以1,3-糖苷键结合而成, 一部分分子链的还原性端基为甘露醇所取代。尚含少量1,6-糖苷键。聚合度18—22, 个别达100以上。白色无定形固体。物理性质依提取原料和方法而有差异。溶于水 and 50%乙醇; 不溶于85%以上乙醇。与碘不显色。 $[\alpha]_D^{25} -13^{\circ}$ (水)。对费林试剂呈微弱的还原

性。碘化后得褐藻淀粉硫酸酯，具有降血脂、抗凝血和抑制血小板聚集等生理作用。

褐藻酸 (alginic acid) 一种直链的嵌段聚糖醛酸，由均聚的 α -L-吡喃古罗糖醛酸嵌段、均聚的 β -D-吡喃甘露糖醛酸嵌段以及这两种糖醛酸的交聚嵌段，以1,4-糖苷键连接而成。以钙、

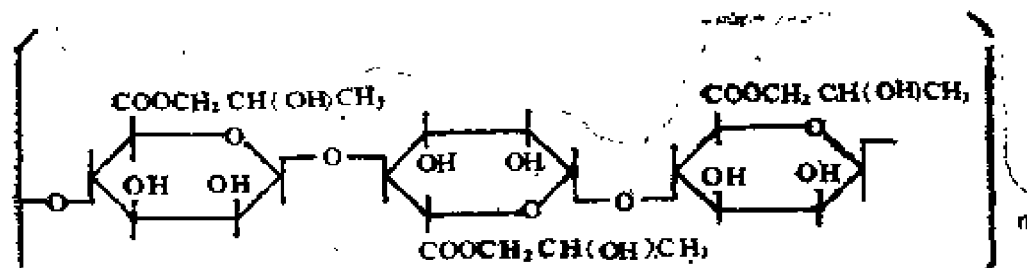


褐藻酸的部分结构

褐藻胶主要指褐藻酸钠。

游离褐藻酸为白色固体。在冷水中不溶解，微溶于热水。酸性较强，具有耐酸性，但易被热碱分解。浓盐酸作用发生脱羧。对金属离子有一定的选择吸附作用，特别是 $\text{Fe}(\text{I})$ 离子。其碱金属盐和铵盐溶于水生成粘稠液，但不易生成凝胶。在 $\text{pH}3$ 以下转化为不溶性褐藻酸凝胶或沉淀。加入多价金属离子(如氯化钙)易使之胶凝。钠盐为微黄色粉末，不溶于有机溶剂， $[\alpha]_D^{20} -13.9^\circ$ 。褐藻胶广泛用于食品、纺织印染、造纸、医药、皮革、化妆品，橡胶，涂料和水处理等工业。

褐藻酸丙二醇酯 (propylene



镁、钠、钾、铯盐等形式存在于许多海洋褐藻的细胞壁中。工业上由巨藻(*Macrocystis*)、克劳氏海带(*Laminaria cloustonii*)、掌状海带(*L. digitata*)、糖海带(*L. saccharina*)、海带(*L. japonica*)、楔基海带(*L. ochotensis*)、狭叶海带(*L. angustata*)、泡叶藻(*Ascophyllum nodosum*)、沟鹿角藻(*Pelvetia canaliculata*)、墨角藻(*Fucus vesiculosus*)、齿缘黑角藻(*F. serratus*)、海囊藻(*Nereocystis luetkeana*)、空茎昆布(*Ecklonia cava*)和翅藻(*Alaria*)等提取而得。一般提取方法是：原料海藻经洗涤后，用碱消化，使褐藻酸生成可溶性碱金属盐，过滤、加酸使褐藻酸沉淀析出。褐藻酸还可转化为钠、钾、铵、钙盐或其他有机衍生物，总称为褐藻胶(aglin)。商品

glycol alginate) 褐藻酸(见褐藻酸)的一种酯化衍生物，由褐藻酸与环氧丙烷在加压加热下行加成反应制得。粉末状。易溶于冷水、热水和酸。对金属盐(如钙盐)不生沉淀。水溶液有一定粘度。具有良好的乳化性质，为水包油型乳化剂。主要作为食品(如啤酒、鱼肝油)的稳定剂和乳化剂。

褐藻糖胶 (fucoidin, fucoidan, fucosan, fucan) 一种海洋褐藻特有的多糖。黑角藻目(*Fucales*)含量较高、海带目(*Laminariales*)较低。主要存在于细胞间组织中。生理作用不完全清楚。一种提取方法如下：原海藻用热水提取，加乙酸铅(Ⅰ)除去褐藻酸和蛋白质，再加氢氧化钡使之呈复合物沉淀析出。稀酸分解，过滤、透析和浓缩，最后用甲醇使产物沉淀分出。

化学成分很复杂,主要由L-褐藻糖硫酸酯以 α -1,2, α -1,3或 α -1,4糖苷键结合而成,并常含有木糖、半乳糖、糖醛酸、蛋白质和金属离子(主要为 Ca^{2+})。灰白色固体。溶于水,不溶于有机溶剂。比旋光度在 -75° — -140° 之间,依提取原料而有不同。

褐藻糖胶具有抗凝血症和脂肪酸血症的活性。由于其与金属离子有交换作用,可用作有毒金属的解毒剂。也可用于提取L-褐藻糖。

精密度 (precision) 在同一条件下,用同一方法对某一物理量或物质中某一成分含量测定多次时,所测得各数值间相互接近的程度,常以相对偏差表示。精密度用以表示测量方法的重现性。

分析化学中有时用重复性和再现性表示不同情况下分析结果的精密度。前者表示同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度;后者表示不同分析人员或不同实验室之间在各自的条件下所得分析结果的精密度。

精氨酸 (arginine)

$\text{H}_2\text{N}-\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$ 。即



2-氨基-5-胍基戊酸。一种碱性氨基酸。L-精氨酸为无色晶体。自水中结晶得二水合物, 105°C 失去结晶水。自60%乙醇溶液中结晶得无水晶形。熔点 238°C (分解)。溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚。 $[\alpha]_D^{20} + 11.37^{\circ}$ (水), $[\alpha]_D^{25} + 27.58^{\circ}$ (6N盐酸)。等电点10.76。广泛分布于蛋白质中。为精子蛋白的重要组成成分。在海洋浮游生物的氨基酸组成中含量居中。是海水溶解和颗粒有机物中的一种微量成分。在海洋深层水的溶解态游离氨基酸中比例较高,在表层水中含量极少。也存在于海

洋沉积物中。

静止汞电极 (stationary mercury electrode) 在极谱分析中,以电解池底部大量的汞所构成的电极。这种电极的面积很大,起参考电极的作用。它的特点是不易极化。

静电喷漆 (electrostatic painting) 利用高压静电作用将带电涂料涂布在金属表面的方法。通常采用70—90千伏的直流高压,以喷枪作为阴极,金属制件作为阳极。喷出的涂料雾粒带有负电荷,在电场作用下,均匀附着在金属制件表面上,形成涂层。静电喷漆所用的涂料有邻苯二甲酸酯、聚丙烯酸酯和三聚氰酰胺等树脂漆。由于操作中没有漆雾被通风吸走而损失,因此能比一般手工喷漆节省30—80%的涂料。该方法特别适于喷涂网状、管状和其他结构复杂的金属制件。涂膜均匀光滑,便于控制涂膜厚度。此外,静电喷涂能够实现连续操作,加快喷涂速度,提高施工效率。目前已广泛用于大批量复杂金属制件的涂饰。

酶促反应 (enzymatic reaction) 又称酶催反应。酶促反应中被酶作用的物质称为底物,经过反应生成的物质称为产物。和其他催化剂一样,酶在反应前后其性质和数量都不改变。一般认为在酶促反应中,酶(E)先与底物(S)结合形成酶-底物中间络合物(ES),然后中间络合物再分解,生成产物(P)并释放出酶:



通常以反应产物的生成速度代表整个酶催化的反应速度,而产物的生成速度决定于中间络合物的浓度,因此整个酶促反应的速度决定于中间络合物的浓度。

在海洋有机化学中,酶促反应被用

于测定海水中某些有机化合物例如葡萄糖、腺苷三磷酸、尿素等的浓度。叫做酶促法 (enzymatic method)。酶促法灵敏度很高, 并具有选择性, 水样一般不须经过预浓缩即可直接测定。酶促反应也用于测定海水和沉积物中的酶活力, 在试样中加入一已知的底物, 然后测定酶促反应的产物。

酸 (acid) 其定义随着化学的发展有过很大变化。最初把具有酸味、能溶解多种金属的物质叫作酸。有一个时候, 认为所有酸都有一个共同成分, 这就是氧, 但以后又认识到, 如果酸有一个主要元素的话, 它应该是氢, 而不是氧。1840年J. 利比希提出, 酸是一个含氢的物质, 它与金属反应会发生氢气。这个定义沿用了约50年。

酸可分为无机酸 (也叫矿物酸) 和有机酸。硫酸 (H_2SO_4)、磷酸 (H_3PO_4)、硝酸 (HNO_3) 和盐酸 (HCl) 是重要的无机酸, 而醋酸、氨基酸则为有机酸。

后来建立了化合物在水溶液中电离的概念。S. A. 阿伦尼乌斯和E. W. 奥斯瓦德提出, 酸是在水溶液中电离产生氢离子 (H^+) 的物质。电离过程如下



如果这一反应倾向于离子产物一边, 这个酸就是强酸。相反, 如果电离作用甚弱, H^+ 量很少, 则为弱酸。

上述酸之定义的主要缺点是其局限于溶液中, 对非水体系和无溶剂体系不能适用。所以1923年J. N. 布隆斯蒂德和劳莱又引入一个范围广泛的酸定义, 即认为凡能给出质子的分子或离子都是酸。例如 H_2SO_4 , NH_4^+ 和 H_2SO_4^- 。

1938年G. N. 刘易斯从物质电子结构的角度提出更为广泛的酸定义: 凡是能接受电子对的分子离子或原子团都是酸。按此定义, 实际上每种阳离子都是

酸。

当前在海洋化学中后边几种定义同时应用。

酸碱滴定法 (acid-base titrimetry)

见中和法

聚沉作用 (coagulation) 亦称凝结作用。在胶体化学中, 在任何分散介质中, 分散相质点聚合起来而使质点数目减少的作用。当凝结时, 溶液转变成凝胶状物质, 或从溶液中分离出絮状沉淀。凝结在生产和自然界中起极大的作用。如江河口形成三角洲的原因之一, 就是水中存在的胶粒受海水中盐类的作用而凝结的结果。

聚变 (fusion) 两个较轻原子核 (质量数大致小于18) 聚合成一个较重原子核, 同时放出巨大的能量, 这种反应叫聚变。它是取得核能的重要途径之一。由于原子核间有很强的静电排斥力, 因此, 在一般条件下, 发生聚变的几率很小。在太阳等恒星内部, 因温度较高, 轻核才有足够的动能去克服斥力而发生持续的聚变。人工的聚变目前只能在氢弹爆炸或由加速器产生的高能粒子碰撞中实现。也就是说, 聚变反应尚未达到可控的阶段。

氢弹爆炸就是不可控的聚变反应。由于它的威力大, 能量高, 所以对海洋的放射性污染不可忽视。

碱 (base) 碱最初的定义:

能与酸 (见酸) 反应而生成盐的物质 (碱原称为“盐基”意即盐的基础)。例如氨 (NH_3)、氢氧化钠 (NaOH) 和碳酸钠 (Na_2CO_3) 等都是无机碱。而有机碱大多是氨的衍生物, 例如乙胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$)。

当化合物在水溶液中电离的概念建

立以后, S. A. 阿伦尼乌斯和 F. W. 奥斯特瓦德提出, 碱是在水溶液中能电离而产生 OH^- 的物质。

上述碱定义的缺点是只限于水溶液和 OH^- , 1923 年 J. N. 布隆斯 蒂 德提出一个更为广泛的定义, 即碱是一个能接受质子的物质。这样, 除了 OH^- 以外, 许多带电和不带电的物质都是碱。实际上每种酸失去一个质子后, 即产生一种碱, 这样相互联系的酸和碱称为共轭酸碱对。

1938 年 G. N. 刘易斯从物质电子结构的角度提出了更为广泛的碱的定义: 凡是能给出电子对的分子离子和原子团都是碱。按此定义, 实际上每种阴离子都是碱。

当前在海洋化学上后边几种定义同时应用。

碱土金属 (alkaline-earth element) 周期系第 II 族 (类) 的主族元素: 铍、镁、钙、锶、钡、镭。其中以钙、锶、钡、镭为典型的碱土金属。古代炼丹家称钙、锶、钡的氧化物为“土”, 同时, 因这些氧化物都呈碱性 (仅次于碱金属氧化物) 故得此名。本族元素均以化合态存在于自然界中, 均以离子形式存在于海水中。

碱系数 (alkalinity coefficient) 碱度 A 与盐度 S 的比值, 符号 A_s , 即 $A_s = A/S$ 。为了方便, 常将此系数乘以 10^4 。影响海水碱系数的过程有: (1) 大洋水与大陆径流混合, 碱系数增加; (2) 碳酸钙溶解, 碱系数增加; (3) 碳酸钙沉淀或为生物所吸收, 碱系数减小; (4) 海水结冰, 盐度增加, 碱系数减小; (5) SO_4^{2-} 还原为 H_2S 时, 有 HCO_3^- 生成, 故碱系数增加。

为了确定海水为大陆径流冲淡的程度, 碱系数是一个很好的指标, 因为海

水与河水混合时, 此值升高, 河水中 HCO_3^- 与盐度的比值要比海水高得多。

近年来代替碱系数多采用碱-氯比值或比碱度 (见比碱度)。

碱金属 (alkali metals) 周期系第 I 族 (类) 的主族元素: 锂、钠、钾、铷、铯、钫。它们的氢氧化物易溶于水, 呈强碱性, 故称为“碱金属”。性活泼, 为强还原剂。除钫为放射性元素外, 均以化合态存在于自然界中, 均以离子形式存在于海水中。

碱度 (alkalinity) 海水中弱酸阴离子水解, 使其呈现碱性。海水样品的碱度 (也叫总碱度或滴定碱度) 是把所有的弱酸阴离子都转化为不解离酸所需要的 H^+ 量, 单位是当量/升或当量/千克等等。即

$$A = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{B(OH)}_4^-} + (C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}) + C_{\text{剩}}$$

式中 A 为碱度, 各浓度项均指总的平衡浓度, $C_{\text{剩}}$ 为剩余碱度, 指碳酸、硼酸以外的所有弱酸阴离子浓度总和。由于硼酸第二和第三解离常数很小, 故由硼酸所得到的其他阴离子对碱度的贡献可略去。

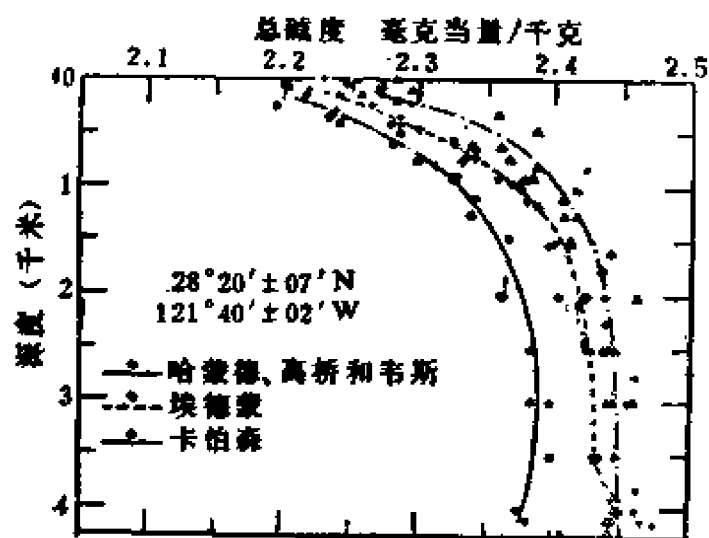
对 10°C , pH 为 8.3 的未被污染的大洋水来说, 其 $C_{\text{HCO}_3^-}$, $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 和 $C_{\text{B(OH)}_4^-}$ 分别大约为 2×10^{-4} , 2.0×10^{-4} 和 1.0×10^{-4} 摩尔离子/升。而 $(C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+})$ 仅约 2×10^{-5} 摩尔离子/升, 可忽略。对大部分大洋水, 除非很精细地测定, 一般剩余碱度很小亦可忽略。于是近似地

$$A = C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{B(OH)}_4^-}$$

对缺氧水, $C_{\text{剩}}$ 不能略去, 它将包括硫化物、铍和磷酸盐对碱度的贡献。这种水的碱度有的高达 12.66 毫克当量/升。河口因污染或非典型的水域也可能含有显著数量的剩余碱度。如图所示, 大洋水

总碱度随深度而增加,原因是,上层光合作用使 CO_2 减少,而深层由于腐解的有机物氧化而增加了 CO_2 ,出现了 CaCO_3 溶解的现象,故导致碱度增加。

缺氧水碱度比正常海水高30倍以上(见缺氧水)。



总碱度与深度的关系

碳-14 (Carbon-14) 自然界存在三种碳的同位素: ^{12}C ——98.89%, ^{13}C ——1.108%, ^{14}C —— $1.2 \times 10^{-10}\%$ 。 ^{12}C 和 ^{13}C 是稳定同位素, ^{14}C 是放射性同位素,半衰期为57300年。

由于 ^{14}C 半衰期与地球地质历史相比是短暂的,因此,岩石中不可能保存原始的 ^{14}C 。天然 ^{14}C 主要是在大气圈上层(12—16公里处)由宇宙射线的中子与大气中的氮进行核反应产生的。

天然 ^{14}C 的全球贮存量为51吨,其中90%以上存留在海洋中。大气层的核试验使这个贮存量增加了3%左右,其结果使二十世纪六十年代中期大气 ^{14}C ($^{14}\text{CO}_2$)量出现了明显地增高。

过量的 ^{14}C 将在大气与海洋之间较快达到平衡。大气中的 $^{14}\text{CO}_2$ 分子在转移到海洋之前的平均逗留时间为4—5年。假定海洋混合层为100米,则在这一层中积存的总碳量为大气中总碳量的1.5倍。如果核爆 ^{14}C 在大气和海面下100米之间是均匀混合,则在大气和这层海水中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值应为它们天然水平(1950年以前)的1.6倍。大气的 ^{14}C 水平已衰减低于这一数值,而在海洋混合层观察到的最高值大约为天然水平的1.3倍。这种明显不符的原因是由于过量 ^{14}C 已大量转移到了100米以下的海洋中。因此,对海洋中过量 ^{14}C 的分布及其随时间变化的研究,对阐明海洋学有关的一些问题是有价值的。如: CO_2 在大气和海洋之间的转移速度及其与海面风速的依赖关系;从海洋混合层向深海的混合过程中 CO_2 的转移速度;高纬度地区底层水的形成速度以及底层水随后由这些发源地地区向深海运输的平流速度等问题。

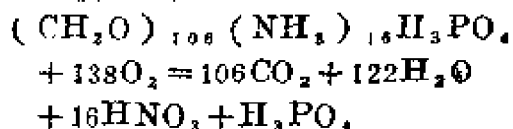
当大气中的 $^{14}\text{CO}_2$ 溶解于海水后,在海表层中的碳酸盐物质和大气中的 $^{14}\text{CO}_2$ 保持平衡, $^{14}\text{CO}_2$ 如扩散到深层的话,则可由测定 ^{14}C 的量来求出该海水的年龄。但是,实际上深层水并不是封闭体系,既有表层水的交换,又有碳酸钙的溶解。碳酸盐物质以及 ^{14}C 的浓度在长时间内保持稳定状态。因此,由 ^{14}C 测定的海水年龄不过是表观龄。

在海洋深层,根据 ^{14}C 测定的海水年龄约为1300年。

^{14}C 还可用来测定海洋贝壳及海洋中溶解碳等的年代(见“ ^{14}C 测年法”词条)。

碳-氮-磷-氧比(carbon-nitrogen-phosphorus-oxygen ratio) 浮游生物和海水中的C、N、P浓度之间比值几乎是不变的。据R.H.弗莱明

1940年的资料, 海洋浮游生物平均 $C:N:P=106:16:1$ (原子数)。这种现象是由于生物体由海水摄取这些元素的比例与生物体组成及死亡生物发生分解时所释放出这些元素的比例相同。根据F.A. 理查兹等提出的用实验式 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$ 作为浮游生物体平均化学组成模式。当其完全氧化时按下式要求276个氧原子:



因此氧化分解进行完全时, 放回海水中C, N, P与由海水中失去氧原子比为 $106:16:1:276$ 。当植物进行光合作用时C、N、P按上述比例由海水转移到植物体的同时, 氧也按比例放回到海水中去。总之营养盐与氧在生物体和海水之间的交换方向经常是相反的。

碳循环 (carbon cycle) 为自然界的一种复杂平衡体系, 其中, 由碳酸盐转化来的二氧化碳 (CO_2) 变成活体物质, 然后经过新陈代谢过程, 重新生成二氧化碳。碳循环基本上涉及到地球科学的每一个方面——气象学、海洋学、地质学和生态学。

生物圈 (或地球上生命存在的部分) 含有许多碳的化合物 (例如煤、石油、天然气、石灰岩和其他的碳酸盐如介壳、珊瑚礁、泥炭等)。这些化合物在不断地生成、转化和分解。这些关系的动力学基本上是由下述不同的因素来维持的: (1) 海水溶解大量二氧化碳 (CO_2) 的能力; (2) 物理和化学过程, 例如沥滤、燃烧、或火山活动; (3) 海洋浮游生物和陆地植物吸收日光能和二氧化碳并把它们用于光合 (和非光合) 过程将 CO_2 转化为有机分子的能力; (4) 植物和动物的复杂作用使之分解为二氧化碳, CO_2 又放回大气

中。虽然 CO_2 只占大气万分之三左右, 但是它对生命的意义是非常重要的, 因为它是活体物质制造各种有机化合物所需要的碳原子的来源, 这些活体物质是由各种有机物组成的。在这个复杂的链锁中, 海洋中简单的动物靠植物和有机碎屑生活, 这些动物又是其他动物的食物。

释放二氧化碳的过程叫做呼吸, 可认为它是光合过程的逆过程, 呼吸时消耗了氧, 放出二氧化碳。

溶解态二氧化碳、碳酸氢根离子和碳酸根离子都存在于海洋中, 它们有效地使海水溶液缓冲在pH接近8的状态, 海水的pH受到控制的事实直接影响到海洋中的许多化学平衡, 是导致生命在海洋环境中产生和维持的因素之一。

在世界大洋中, 碳循环多少是自身控制的, 浮游植物吸收溶解的 CO_2 , 释放出氧溶于海水中。浮游动物和鱼类消耗浮游植物所固定的碳, 并利用溶解氧进行呼吸作用。海洋中有机物质分解时放出 CO_2 为浮游植物所同化。

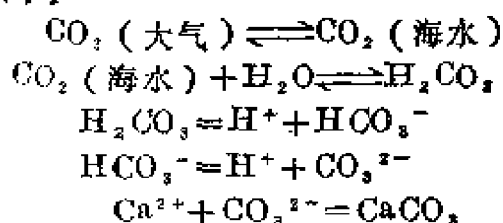
但是, 与碳循环有关的最严重的问题之一, 是大气中的 CO_2 与海洋和沉积物中总碳之间的交换速率。近年来大气中 CO_2 含量增加 (最近100年约从290ppm增加到330ppm)。 CO_2 浓度的升高对气候有影响。由于“温室效应”可能使大气变暖。如果大气 CO_2 的增加引起海水温度的变化, 则海洋表层将不能同化所增加的 CO_2 , 其中的碳酸钙大概也将变为不饱和, 这些可能性都存在。虽然不能高度准确地获知 CO_2 的溶解情况, 但它随温度增加而减小是已知的。由自然界碳循环或主要二氧化碳循环的破坏所引起的世界大洋特别是浅海区表层的不饱和状态, 对世界气候以及对海洋生物和一般生命, 将会产生非常严重的后果。为了更好地阐明 CO_2 的循

环以及热量和水分穿过大洋表面-大气界面的迁移情况,近代化学海洋学的研究将起着重要的作用。

碳酸盐体系 (carbonate system) 大洋中无机碳化合物以碳酸及其衍生物的形式存在,其中包括 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。它们彼此相互作用,构成海水中的碳酸盐体系,或称二氧化碳体系。

碳酸盐体系是天然水中最复杂的化学平衡体系之一。除上述各组分外,还直接与 H^+ 、 Ca^{2+} 以及其他阳离子等有密切联系。

碳酸盐体系平衡的主要步骤可概括如下:



容易看出,碳酸盐体系对pH具有一定的缓冲能力(见缓冲容量)。

碳酸盐体系有四个可测的参数,即碳酸盐碱度、pH、总二氧化碳和二氧化碳分压。它们从不同的角度表征了碳酸盐体系的特性(参见碳酸盐碱度、pH、总二氧化碳和二氧化碳分压)由这些参数当中任意两个以及碳酸的第一、第二表观解离常数和二氧化碳的溶解度系数(参见碳酸第一表观解离常数、碳酸第二表观解离常数和二氧化碳溶解度)就可以算出碳酸体系的各组分的浓度 C_{CO_2} 、 $C_{\text{HCO}_3^-}$ 和 $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 。海洋吸收大气中 CO_2 ,影响未来的气候。碳酸钙的沉淀与溶解以及海洋中发生的许多过程和现象都与海水碳酸盐体系有密切的关系(见休斯效应、饱和度、饱和深度和碳酸钙的补偿深度)。

碳酸盐碱度 (carbonate alkalinity) 符号CA,是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对

碱度的贡献总和即

$$CA = C_{\text{HCO}_3^-} + 2 C_{\text{CO}_3^{2-}}$$

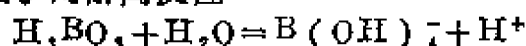
式中浓度项代表总浓度。从碱度A(见碱度)减去硼酸根离子的浓度 $C_{\text{B(OH)}^-}$,即得碳酸盐碱度,即

$$CA = A - C_{\text{B(OH)}^-}$$

对大多数大洋水来说,海水中总硼(ΣB)可由

$$\Sigma B (\text{毫克/千克}) / \text{Cl} = 0.222$$

得出。对解离反应



表观解离常数 K_B^1 为

$$K_B^1 = \frac{a_{\text{H}^+} C_{\text{B(OH)}^-}}{C_{\text{H}_3\text{BO}_3}}$$

因为

$$C_{\Sigma B} = C_{\text{H}_3\text{BO}_3} + C_{\text{B(OH)}^-}$$

于是

$$C_{\text{B(OH)}^-} = \frac{K_B^1 C_{\Sigma B}}{K_B^1 + a_{\text{H}^+}}$$

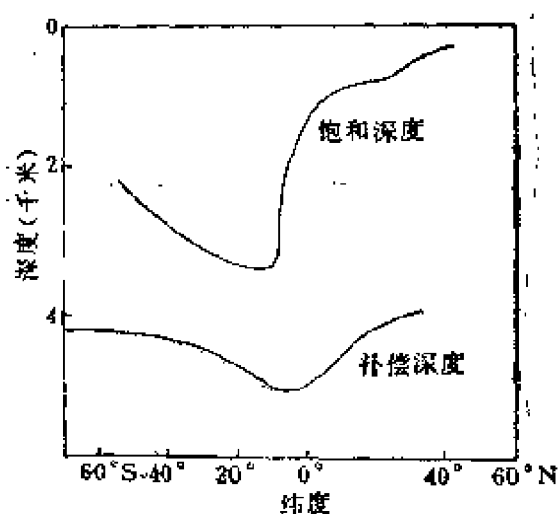
这样,

$$CA = A - \frac{K_B^1 C_{\Sigma B}}{K_B^1 + a_{\text{H}^+}}$$

这就是说,碳酸盐碱度可根据总碱度及总硼 ΣB 由上式计算。

碳酸钙的补偿深度 (compensation depth of CaCO_3) 对碳酸钙来说,补偿深度或称消失深度相当于这样一个深度,在这个深度上,沉积物中碳酸钙含量突然减少。补偿深度常常位于饱和深度(见饱和深度)以下2000米或更深处(见图)。这就是说,沉积物中的含钙物质存在于大洋的不饱和深度上,与不饱和水共存。这种现象是由动力学因素决定的。

按溶度积(见溶度积)原则, CaCO_3 在不饱和水中是要溶解的,但在补偿深度以上其溶解速度很慢。因为,



太平洋中碳酸盐的补偿深度

当含钙颗粒沿水柱沉降并发生溶解时，已溶解的部分通过围绕该颗粒的边界层而扩散到海水中，才能使溶解反应得以进行，但这种扩散输送过程很慢；颗粒上往往有一保护性的有机盖层，它妨害扩散和溶解反应的进行；吸附在颗粒上的 PO_4^{3-} 有抑制溶解的效应；含钙物质为惰性物质所掩埋也有一定阻碍溶解的作用。

补偿深度稍上一点是溶跃层（见溶跃层），在这一层中， CaCO_3 溶解速度突然增加。补偿深度的位置与溶跃层的位置有关。从动力学的角度来说，补偿深度与沉积速度和溶解速率相等的深度相对应。

碳酸钙的饱和度 (saturation degree of CaCO_3) 海水相对于碳酸钙 (CaCO_3) 的饱和程度，叫饱和度。通常用测得的化学计算离子浓度积， $C_{\text{Ca}^{2+}}(\text{总}) \times C_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{总})$ 与相应的表观溶度积（见溶度积）的比值来表示。例如方解石 (CaCO_3 的一种晶形) 的饱和度用 $Q_{\text{方}}$ 表示，其表观溶度积常数为 $K'_{\text{方}}$ ，测得的离子积用 IP 表示，于是

$$Q_{\text{方}} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}}(\text{总}) \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{总})}{K'_{\text{方}}} = \frac{IP}{K'_{\text{方}}}$$

对文石 (CaCO_3 另一种晶形) 也有类似的公式。其中 $C_{\text{Ca}^{2+}}(\text{总})$ 和 $C_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{总})$ 分别代表 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的总浓度，即游离的和结合成离子对的浓度总和。 $K'_{\text{方}}$ 与温度、压力（深度）和盐度有关。

代替 K' 也可以用热力学活度积常数，而实际观测的 $C_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{总})$ 和 $C_{\text{Ca}^{2+}}(\text{总})$ 也改用活度，则其比值与 $Q_{\text{方}}$ 相当。

$Q=1$ 表示饱和，小于 1 和大于 1 分别表示不饱和与过饱和。在温度和压力（深度）相同的条件下， $K'_{\text{文}} > K'_{\text{方}}$ ，因此相对于方解石的饱和度比相对于文石的饱和度大。可能某些水域对方解石是饱和的，而对文石则是不饱和的。

海水中 CaCO_3 的饱和度亦可以用饱和度和计进行测定。

碳酸钙的饱和深度 (saturation depth of CaCO_3) 当海水中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 实际浓度的乘积 $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 等于 CaCO_3 的溶度积 K_{sp} （见溶度积），则称此海水对 CaCO_3 是饱和的，如果该浓度积小于 K_{sp} ，则为不饱和，大于 K_{sp} 时为过饱和。从平衡的观点看，当 $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} > K_{\text{sp}}$ 时，应有 CaCO_3 沉淀产生，直到 $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{sp}}$ 为止。 CaCO_3 的溶度积随盐度和压力增加而增加，随温度升高而减小。这些因素对含 CaCO_3 沉积物的形成以及海洋生物吸收 Ca^{2+} 组成其硬组织有一定影响。如钙质沉积物主要集中在热带

的浅水区,而寒带海区或深海底部,由于低温、高压,使 CaCO_3 溶解度增加,故沉积物中 CaCO_3 含量很低。摄用钙化合物构成其硬组织的动物也受到影响,它们在热带暖水中的数量比高纬度或深层冷水中大得多。世界上最大的贝壳生物也只有在热带海中才能发现。

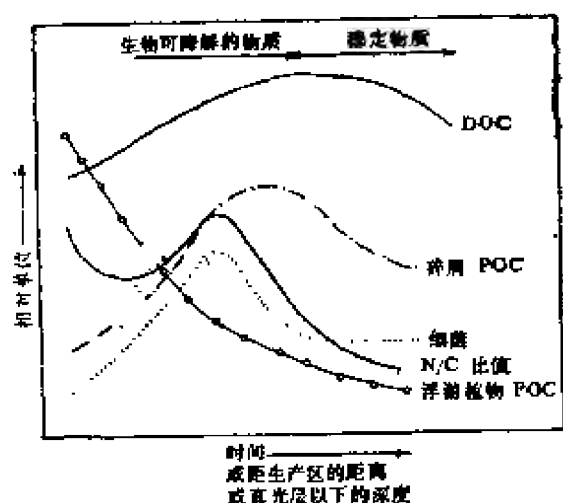
海洋调查的结果表明,大洋表层水对 CaCO_3 处于过饱和状态,随深度增加, $C_{\text{Ca}^{2+}}$ 与 $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 的乘积逐渐减小,在某一深度上 $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{sp}}$,这一深度称为饱和深度。大于饱和深度的水, CaCO_3 处于不饱和状态。不同大洋,其饱和深度不同。如太平洋对方解石(其溶度积比文石小,见溶度积)的饱和深度大约在500—3000米之间,而对文石来说,约在300米左右,大西洋方解石的饱和深度为4000—5000米,对文石则为1000—2500米。大洋表层水对 CaCO_3 均为过饱和。因为产生 CaCO_3 沉淀必须有结晶核的存在,而海洋表层水中这种结晶核虽不缺乏,但在这些结晶核上常常包有有机物,后者阻止 CaCO_3 晶体的生长。另外,镁和磷酸盐也有阻止 CaCO_3 结晶的作用。

颗粒有机物 (particulate organic matter) 又称悬浮有机物,简称POM。呈悬浮固体分散于海水中的有机物质。在实际工作中一般是指海水试样在分出大颗粒(即直径大于150—200微米的微粒)后,用孔径为0.5—1.0微米的滤器过滤水样时被阻留在滤器上的有机物质。包括浮游植物等生物活体和其他无生命的悬浮有机物质。后者也叫有机碎屑,包括死去的生物残骸、碎片、骨骼组织和动物的粪粒,以及由溶解有机物质在现场形成的有机聚集体和有机-矿物颗粒等。其含量以颗粒有机碳(POC)表示。

海水中碎屑POC的含量比浮游植物POC高一个数量级以上,但总POC的含量又比溶解有机碳(DOC)低1—2个数量级。表层水中的POC有显著的时空变化,与海域光合作用的强度或初级生产力有关。近岸和高生产力区表层水中POC的含量可高达每升含数百微克碳,在表面微层中有富集现象;大洋区深层水中的POM基本上都是无生命的,其浓度可低至每升含数微克碳。深层水中POC的含量虽然也受光合作用层中初级生产力的影响,但通常随海域、季节和深度的变化较小。由溶解有机物质形成POM的过程包括:在矿物颗粒上的吸附、气泡和细菌的作用、絮凝作用以及共沉淀等。这些过程使水柱中POM的分布及其与生产力的相关方式变得比较复杂。水团运动、颗粒物在不连续层的积累、动物的垂直迁移等因素也会影响深层水中POM的含量和分布。陆地的大量输入主要出现在与沿岸带直接毗连或受大型河流影响的海域,大洋中的POM主要来自浮游植物、食物链和其他现场形成过程。

POM常和大量无机物结合并存,后者如蒙脱土、高岭土、碳酸盐等。在表层水中,实际上很难将有机碎屑与浮游植物分离开,因此POM组成中将包括各种生物分子和有关的生化代谢物。深层水中的POM已直接或间接地经历过上层水柱中的生物学作用和物理-化学作用,故其性质比较稳定或分解速率较低。表层水中POM的C/N比值为5—8,接近于健康浮游植物的C/N比值(为6左右),在真光层之下其值一般增加至10—12,与沉积物的C/N比值(大于10)相一致。这说明蛋白质类物质比碳水化合物容易被利用。

碎屑POM与环境参数的一般关系见图。浓度的相对变化,是以浮游植物



碎屑POC与环境参数的一般关系

蕴藏量最大值之后的时间为函数绘出的。由于平流效应和沉降过程，将改变随后生物学活动和化学作用的真实位置，因而时间函数也可用横向距离或深度表示。这种关系的主要特点是，碎屑POC的增加与浮游植物POC并不同步，但多少与DOC相一致；细菌对增加碎屑POC和维持N/C高比值方面起着重要作用，直到浮游植物中易被生物降解的物质大部分已转化为细菌生物量为止。随着稳定化合物在POC中取得优势，细菌生物量和N/C比值将下降。在离浮游植物大量繁殖后的某一时间或距离内，溶解有机碳的含量最大。

碎屑POM具有营养功能，能为滤食性动物和食碎屑动物所利用；进入海底的POM，是维持底栖生物群落有机碳食物供应的重要因素；并参与沉积物的成岩作用。在有机物质的地球化学循环中起着重要的作用。

颗粒有机碳分析法 (method of POC analysis) 分析海水颗粒有机物中含碳量的方法。结果一般以毫克碳/升或微克碳/升表示，它代表海水中颗粒有机物的含量。

按海洋化学中的习惯规定，颗粒物

是指海水过滤时能被孔径为0.45微米的滤器所阻留的部分。但实际上很少用这一孔径的滤器来收集颗粒有机物。因此“颗粒有机碳”这一术语的含义是不严格的：(1)不同研究者所用滤器的孔径(0.2—5.0微米)不一致；(2)海水中微粒的粒径分布是渐变的——从小的胶体直至大的生物实体，实际上很难划出截然的界限；(3)滤器的标称孔径不能准确规定被阻留颗粒的粒径大小；(4)过滤的效率与所用滤器的类型有关。

分析颗粒有机碳的主要步骤包括：

(1)采用事先灼烧过的玻璃纤维滤器或银质滤器使海水试样经重力过滤或正压过滤，将颗粒物收集在滤器上；(2)以稀酸处理滤器，或将滤器置于氯化氢气氛中“烟化”，以驱除无机碳；(3)使滤器在氧化系统中氧化，用物理或化学方法作测定。

主要的氧化方法有：(1)硫酸/重铬酸盐湿式氧化法：使试样在此氧化溶液中消解后，用比色法或滴定法测定所消耗的氧化剂量。此法简单易行，但不大准确。(2)安瓿充氧氧化法：滤器放入安瓿中充氧、熔封，于500℃下加热氧化4小时，测定生成的二氧化碳的量。此法氧化不完全。(3)高温氧化法：将滤器折叠置于燃烧舟中，在高温燃烧系统中氧化，测定燃烧产物二氧化碳。二氧化碳测定系统是根据红外吸收、热导率或碱吸收后电导率的变化来设计的。此法氧化比较完全，是当前流行的方法。

颗粒糖 (particulate saccharide) 也称悬浮糖。通常指海水试样用孔径为0.5—2.0微米的滤器过滤时被阻留在滤器上的糖。为颗粒有机物中的一种重要成分。除浮游生物及其分解作用的残留糖之外，还包括颗粒物自海水中

吸附的溶解糖。在海水中的浓度范围约为1—100微克/升,其分布规律与颗粒有机碳相似,在近岸带含量较高,沿垂直方向和随离岸距离的增加而减少,并与生产力相关。垂直变化以0—200米的表层最为突出,但在深于1000米时含量仍继续下降。根据对太平洋测定结果的报道,颗粒糖在有机物质组成中的含量变化于12—25%之间,在不同水层中变化不大。因此颗粒糖并不是颗粒有机物中非常不稳定的成分,其分解作用不会超越颗粒有机物的矿化作用。颗粒糖中以多糖占优势,并含较多的水不溶性多糖。从颗粒糖复合物中检出了葡萄糖、半乳糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、核糖、果糖,同时,还存在葡糖醛酸和一些未鉴定的糖。通常以葡萄糖占优势。在醇溶性糖-水溶性多糖-水不溶性多糖的系列中,葡萄糖的含量渐次减少,而糖的构架却逐渐加强。因此在向稳定的结构多糖转化的过程中,随着分子的稳定化进程,将不断形成更复杂的缩聚物,使复合物的结构复杂化。

蜡酯 (wax ester) 高级脂肪酸和高级一元醇所组成的酯。习惯上简称为蜡。一般为固体。难溶于水。化学性质比较稳定,不易皂化。分为植物蜡酯和动物蜡酯,前者如巴西棕榈蜡($C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$),后者如虫蜡($C_{25}H_{51}COOC_{25}H_{51}$)、蜂蜡($C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$)、鲸蜡($C_{15}H_{31}COOC_{10}H_{21}$)。醇和酸的碳原子数一般为偶数。海洋环境中生产的蜡酯称为海洋蜡酯,主要分布在海洋动物中,以浮游动物桡足类镖水蚤为最突出。海洋蜡酯的脂肪酸的碳原子数一般为 C_{14} — C_{22} ,表层生物中以 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 多不饱和脂肪酸占优势,中层和

深层生物中很少含多个双键的不饱和酸;海洋蜡酯的脂肪醇为饱和醇或含一个双键的单不饱和醇,表层生物富含 $C_{20:1}$ 和 $C_{22:1}$ 醇,中层生物和深层生物则含 $C_{16:0}$ 饱和醇。按J. R. 萨金特等人(1977)的研究,桡足类动物中蜡酯的生物合成,是以食物中的中性类脂物构成脂肪酸,由食物中的碳水化合物和蛋白质转化为脂肪醇。游离蜡酯的憎水性比三酸甘油酯强得多,倾向于在海洋表面聚集。在西北太平洋、北海、比特湾等海区,曾观察到主要由海洋蜡酯构成的大面积表面膜层。海洋蜡酯也存在于表层沉积的类脂级分中。

镓 (gallium) 一种微量元素。它在海水中主要的溶解形式是 $Ga(OH)_3$ 。

F. 卡尔金和J. P. 赖利测定过6个表层水样,平均含镓 0.43 ± 0.10 纳摩尔/升;北大西洋250米层的一个水样含镓0.53纳摩尔/升,而3750米层含镓0.33纳摩尔/升。

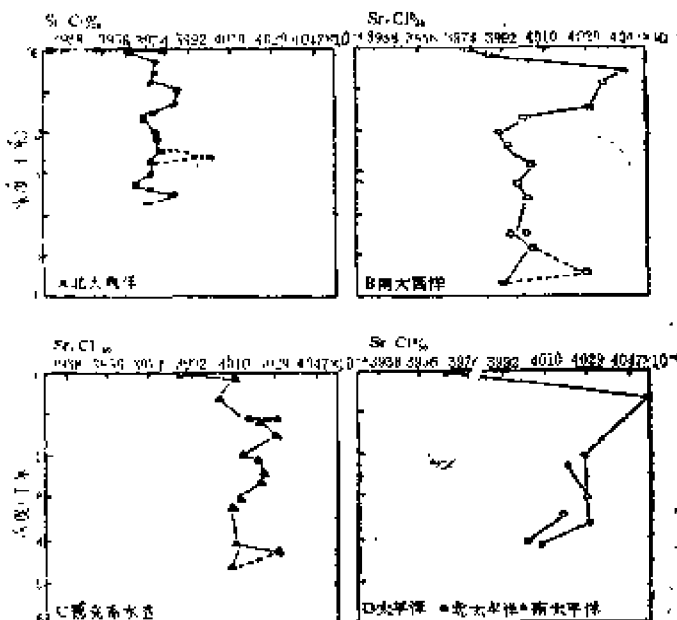
镓在海水中的逗留时间大约是13000年。

镁 (magnesium) 海水中的镁主要以 Mg^{2+} 形式存在,平均每千克海水中含有1.294克,阳离子中其含量仅低于钠。海水中镁的氯度比值(参见氯度比值)为0.06680,一些测定值多在0.06612—0.06713之间变化,可能主要是由于分析误差造成的。河水中镁与氯的比值较海水为高,故受河水影响的海区,镁的氯度比值略有增加,如波罗的海氯度小于11的海水,其平均氯度比值为0.0672。

锶 (strontium) 海水中的锶,主要以 Str^{2+} 形式存在,平均每千克

海水中含有0.0077克。由于锶与钙的性质相近,测定时将其分离有一定困难,1951年以前认为海水中锶含量为0.014克/千克,主要是由于上述分析误差造成的。由于核反应的产物 Sr^{90} 进入海洋,作为示踪剂对海水中锶的研究曾引起重视。

海水中锶的氯度比值为 0.40×10^{-3} 。早期关于锶的氯度比值的测定结果相差较大。1972年采用同位素稀释法,才得到更准确的结果,此值的标准偏差不大于 $\pm 0.2\%$ 。按此法,在太平洋及大西洋所测得的氯度比值变化范围为 $0.396-0.406 \times 10^{-3}$ 。A图是北大西洋一个站(北纬 $51^{\circ}01'$, $43^{\circ}10'$)的垂直分布。1500米以深平均值为 0.3976×10^{-3} ,表层值较低,小于 0.395×10^{-3} 。B图是南大西洋的一个站(北纬 $34^{\circ}15'$, 西经 $52^{\circ}00'$)。与大西洋不同,最大值在60至1500米之间,平均为 0.4038×10^{-3} ,1500以深的水中平均值为 0.4038×10^{-3} 。



海水中锶的氯度比值在大西洋及太平洋的垂直变化
A——北大西洋 B——南大西洋
C——德雷克水道 D——太平洋

比北大西洋高10%左右。C图是太平洋与大西洋交界处德雷克水道的一个站(南纬 $57^{\circ}44'$, 西经 $66^{\circ}08'$),其表层水明显低,深层水平均值为 0.4018×10^{-3} ,比南大西洋(B)高。D图是北太平洋东部一站(北纬 $28^{\circ}29'$, 西经 $121^{\circ}38'$),近表层水为 0.3969×10^{-3} ,比深层水 0.4029×10^{-3} 低很多,图中空心圈是南太平洋值,略低于北太平洋。几个区域的表层值都低,是由于生物吸收锶造成的,中层高是由于生物残体下沉后分解又释放到水中,与营养盐类(见营养盐)的垂直分布类似。在这些水体中锶的氯度比值与磷、硅的氯度比值之间都有线性关系,说明锶的保守性较差。

锶-90 (^{90}Sr) (strontium-90) 是Sr的一种放射性同位素,它和 ^{137}Cs 一样,由于产额高(在核爆炸后10—20年中残存的裂变核素主要是 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs)。 ^{90}Sr 易累积于人体骨骼中,不易从人体中排出,故对人体健康危害很大。通常用 ^{90}Sr (包括 ^{137}Cs)的含量表示核试验降落物的状况。

海水中的 ^{90}Sr 来源,除来自核爆炸的裂变产物外,还来自核反应堆排放的放射性废液。由于它的毒性和危害性大,故是海水中研究和监测的主要放射性核素。

按照海水中 ^{90}Sr 的含量, $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 的比率以及海洋占整个地球的面积,累计到1969年底降落在海洋的 ^{90}Sr 为800万居里。

^{90}Sr 在海洋中的分布,不仅与大气降落物的沉降状况有密切的关系,且与海水中 ^{90}Sr 含量因海区、纬度和年份而有所不同。

从下表可看出,就海水所含 ^{90}Sr 的平均浓度来说,太平洋要高于大西洋和印度洋。而在太平洋,其北部海水中

^{90}Sr 的含量又要高于南部。同样，北大西洋海水中 ^{90}Sr 的浓度也高于南大西洋。这种分布情况与 ^{90}Sr 在整个地球表面的分布相一致。

据调查， ^{90}Sr 在北半球的量要大于南半球，在北半球和南半球的中纬度地区都有 ^{90}Sr 的沉降峰，但北半球的峰要高得多。

^{90}Sr 在太平洋中的垂直分布情况如下图。

由上图可看出，表层水 ^{90}Sr 的浓度最大，其次是在250米处。

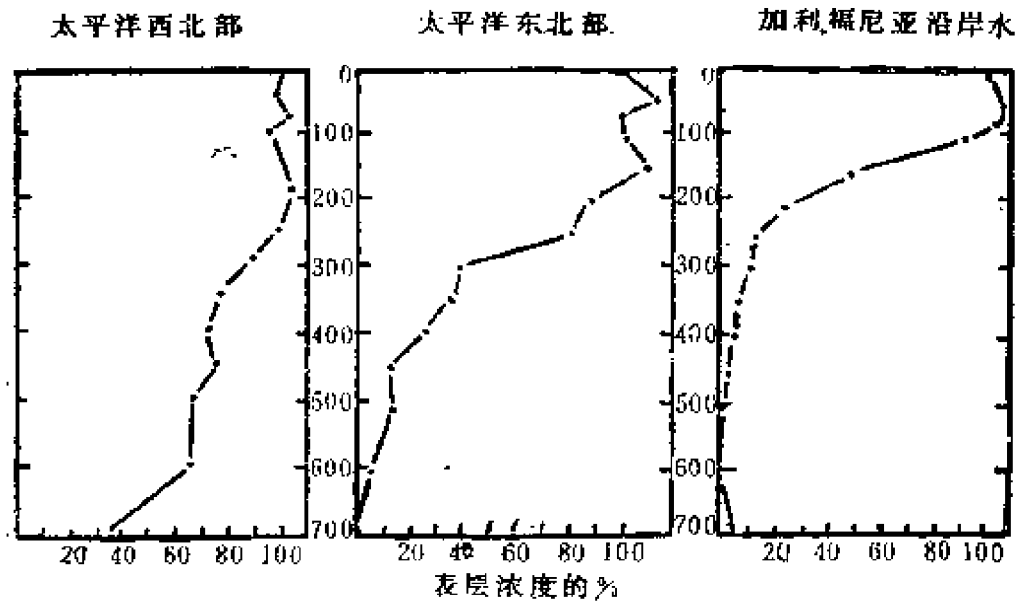
近些年来，海水中 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 的比率问题，引起了注意。一方面已知这两种放射性核素的比率，便可由 ^{90}Sr 值推算出 ^{137}Cs 值，反之亦然，从而可以简化放射性调查的工作量；另一方面，根据它们之间的变化情况，可以帮助阐明一些诸如水团运动、物质平衡等海洋学现象。

关于海洋生物对 ^{90}Sr 浓集能力的问题，一般说来，浓集能力都不太高。但据调查，巴伦支海有一些大型植物， ^{90}Sr 的含量很高，超过海水中 ^{90}Sr 浓度的4.830倍。在海藻中，褐藻对 ^{90}Sr 的累积能力要高于绿藻和红藻，认为这主要是褐藻中的褐藻胶对 ^{90}Sr 有富集作用所致。为此，有人进行了利用褐藻胶排除人体中的 ^{90}Sr 及其他重金属的研究。

^{90}Sr 与 ^{239}Pu 一样，也有明显的嗜骨性。通常鱼、贝、虾类的骨骼、贝壳和外壳的 ^{90}Sr 含量要比肌肉高。 ^{90}Sr 从生物体排出很慢。

表层海水中 ^{90}Sr 的浓度表

站 位	^{90}Sr 的平均浓度 (10^{-12} 居里/升)
北大西洋	0.13(0.02—0.50)
南大西洋	0.07(0.02—0.20)
印度洋	0.10(0.02—0.15)
太平洋西北部	0.54(0.07—3.10)
太平洋西南部	0.02(0.01—0.02)
太平洋东北部	0.27(0.05—0.58)
太平洋东南部	0.09(0.03—0.33)
北 海	0.50(0.31—0.97)
波罗的海	0.71(0.36—1.00)
黑 海	0.47(0.07—0.78)
地中海	0.23(0.09—0.38)



锶-90 (^{90}Sr) 在太平洋表层和深层水的垂直分布

近几年, 海洋生物 ^{90}Sr 含量, 除个别海域 (如黑海等) 外, 总的来说趋于降低。由于 ^{90}Sr 与Ca的化学性质相似, 所以海洋生物中 ^{90}Sr 含量用锶单位 (见“锶单位”词条) S.U.表示。

^{90}Sr 不仅是海洋环境重要的放射性污染指示剂, 而且还是较好的水团移动的示踪剂, 所以对 ^{90}Sr 在海洋中的含量、分布和转移进行了广泛的研究。

锶单位 (strontium unit)

锶和钙属同族元素, 因此在化学性质上很相似。它们在生物机体中的代谢过程及在生物循环中的行径十分相似, 对人体毒害很大的放射性核素 ^{90}Sr 在生物体内的累积程度及其危害程度, 与同时存在的钙的含量有密切的关系。因此, 在估计人体中 ^{90}Sr 的危害程度时, 除考虑体内 ^{90}Sr 的绝对含量外, 还要考虑与它同时存在的钙含量的相对关系。一般以“锶单位”作为相对含量的表示方法。一个锶单位等于在1克钙中含有1pCi的 ^{90}Sr 。

稳定示踪原子 (stable tra-

cer)

见稳定核素。

稳定同位素 (stable isotope)

见同位素。

稳定同位素稀释法 (stable isotope dilution method)

见同位素稀释法。

稳定状态 (steady state) 是指海水中各种成分含量及某些参数 (如水温等) 处于稳定不变, 不随时间变化的状态。在近岸、河口区及海洋表层 (混合层), 由于受相邻环境的影响, 以及生物、化学、物理等过程的影响, 水体某些成分含量及参数随时间有一定的变化外, 而深层水基本上不随时间而变化, 即处于稳定状态。这对研究海洋提供了极为方便的条件, 例如通过一次调查, 获得的资料, 基本上可以代表海洋的平均状况。由于大洋深水是处于稳定状态, 某单位水体中的成分如有消耗过程 (如有机物的氧化消耗氧), 则必有相等补充过程 (如平流和扩散作用), 才能使这些成分不随时间变化,

可根据实际调查资料,求得消耗或补充的速率,或得到海水物理过程的情况。

稳定核素 (stable nuclide) 系指不具有放射性的核素。例如, ^{16}O 和 ^{15}N 等都是稳定核素。在应用方面,由于它需用质谱仪测定,操作较为复杂,因此,没有放射性核素应用广。在作为稳定示踪原子使用时,一般不如放射性示踪原子方便,其灵敏度也没有放射性示踪原子法高,稳定示踪原子充其量只能稀释1万倍,否则就不易测定。但稳定示踪原子法也有几个优点:

1. 它对生物组织不起破坏作用,除 ^3H 以外,一般对研究都不起病理作用。
2. 由于它的稳定性,当需要进行一个长时间的试验,或为了实验需要进行一个复杂的有机合成时,使用稳定示踪原子是很合适的。

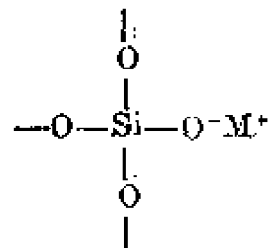
3. 某些元素如氮、氧等的放射性核素半衰期都较短(一般都小于11分钟),这些元素的放射性示踪实验一般就难于进行,有时就只能选择稳定示踪原子进行实验,如 ^{15}N 、 ^{18}O 这两种稳定核素在稳定示踪原子应用中比较重要。

在海洋学研究中,稳定核素虽不如放射性核素用途广泛,但也有一定的应用范围。大多是利用天然稳定核素作为示踪原子研究海洋学的有关问题。如利用 ^{18}O 作为水团示踪原子研究深海水的起源问题,又如使用 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 法测定古海水温度,以了解古气候的变化等问题。在沿岸海洋学的研究中利用水中氢的同位素 ^2H 和氧的同位素 ^{18}O ,研究水团混合过程的变化。

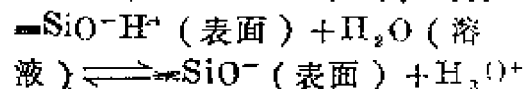
膜电势 (membrane potential) 当把含有某种离子而浓度不同的溶液用一种特制的膜分开时,膜两侧就

形成一定的电势差,这个电势差就叫膜电势。在生物体的细胞膜两侧就有膜电势存在。这种特制的膜可以是半透膜(见半透膜),也可以是对特定离子有选择性的电极膜(见离子选择性电极)。

膜电势产生的机理尚不清楚,对各种膜来说,可能也不尽相同。目前认为膜和离子之间发生离子交换作用是一种可能的情况。例如玻璃电极(pH玻璃电极),其玻璃膜中Si和O构成的骨架带有负电荷,平衡离子为碱金属离子 M^+ :



当玻璃膜与水溶液接触时,其表面形成水化层, M^+ 就为 H^+ 所交换。膜的内表面与内部溶液接触时,同样也形成水化层。但若内部溶液与外部溶液的pH不同,则将影响 $\text{---SiO}^-\text{H}^+$ 的解离平衡:



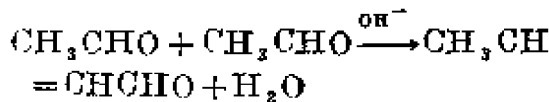
于是,在膜内外的固液界面上的电荷分布就不同。这样,就形成了膜电势。

膜压力 (film pressure) 表面膜的压力。表面活性物质倾向于在空-海界面形成海洋表面膜,使海水的表面张力降低,降低的数值即相当于该表面膜所施加的压力——膜压力。膜压力一般用牛顿/米表示。

膜压力的大小与表面活性物质的含量有关。在近岸和生产力高的海区,例如在有附着藻床的海域或在浮游植物大量繁殖期间,表面活性物质的含量较高,膜压力较大,常大于 1×10^{-3} 牛顿/米。在开阔大洋的表面,由于水域生产

力低, 表面活性物质含量少, 风浪环境也不利于可见膜层的形成, 因而膜压力较小, 一般低于 1×10^{-3} 牛顿/米。

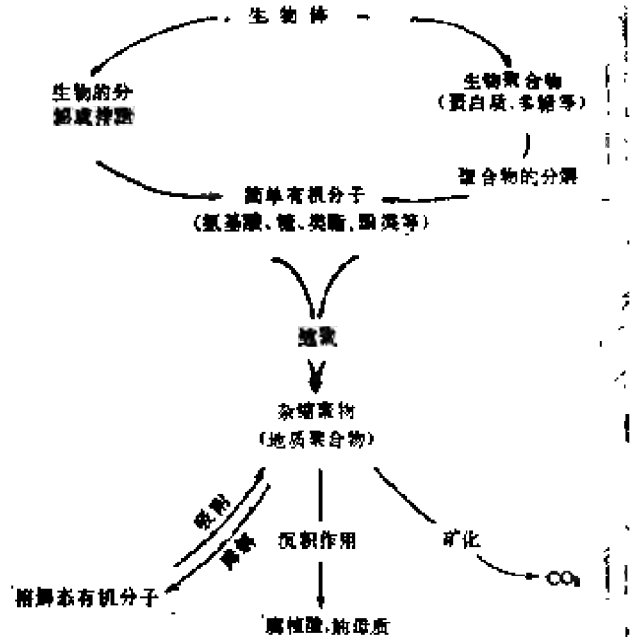
缩合反应 (condensation reaction) 一般指两个或多个有机化合物分子之间通过释出水、氨、氯化氢等简单分子而生成一个较大分子的反应。如在稀碱溶液中两分子乙醛合缩生成了烯醛:



有时两个有机化合物分子相互作用形成一个较大分子而不释放简单分子的反应也称缩合。为海水和海洋沉积物中形成复杂有机分子的一种反应, 如海洋腐植酸和富里酸的形成等。海水中有有机物质的总浓度较低, 对缩合反应不利。但有许多区域或过程使有机物质局部浓度增高, 如腐解过程中的生物体含有高浓度的前身化合物, 海洋表面或气泡表面膜中有机物质的浓度比海水中高10—1000倍, 颗粒物中的有机化合物处于富集状态下, 滤食性动物将有机物质浓缩于消化道和粪粒中, 表面活性分子能聚集成大的胶束等。

缩聚物 (condensation polymer)

一般指由一种或数种含二个以上官能团的单体经缩聚反应而形成的大分子化合物。例如酚醛树脂是苯酚和甲醛的缩聚物。海洋腐植质可看成是由碳水化合物、氨基酸、类脂、酚类等生源物质现场形成的复杂缩聚物(如图)。



由生源物质形成缩聚物

随机误差 (random error)
见误差。

15画

潮间带环境 (intertidal zone environment) 潮间带介于陆海之间, 是大陆边缘的一个狭窄地带, 交替地受到空气和水淹没的影响。它在构造上或在理化、生物学特性上很不一致。

对潮间带的分类已提出过多种方案, 根据底质进行分类被认为更合乎逻辑, 并逐渐得到公认。因为潮间带生物与底质的关系最为密切, 这些生物或附着于一定类型的底质上, 或穴居于其中。栖所大体上有三种主要的类型: 岩岸、沙滩和泥滩。这三种栖所可在大洋

边缘和有保护的港口、河口的岸边见到。这些主要的类型都相互联系，在不同程度上混杂一起。例如，岩岸与沙滩相邻接，过渡区的岩石由大卵石、小石块和大小不等的大砂粒组成。

由于交替地处于水和空气的影响之下，所以潮间带的各种非生物成分也受到因地理位置不同而各有不同的潮频和潮幅的支配，从而随干露时间的长短而有很大的变化。在潮汐变化明显的地区，潮间带各部分处于空气环境中的时间各不相同；特别是潮间带上部在空气中干露的时间较长。这种干露时间上的差别严重地影响到生物的垂直分布，近高潮线上的生物对环境压力的抵抗力强于近低潮线上的生物。

潮间带环境常有明显的年度变化和昼夜变化，这一点正如B.O.詹森及其同事对瑞典沙滩进行的研究中所描述的那样。夏季在24小时内测定了气温和各种深度下海水的温度。发现沙表面的温度变化最大，可达28℃。然而，在70厘米深处则没有见到昼夜变化。在相同的时间内，还测定了海滩各部分的表面温度，以海缘的变化最小。在冬季，昼夜温差很小，几厘米以下深处的温度没有变化。尽管空气的温度很低，但在几厘米以下深处的温度，从不会低于-2—-3℃。

虽然进行调查的瑞典海滩，靠近低盐度的波罗的海，但随着离海岸距离的增大仍存在着盐度梯度。还发现，盐度的垂直差异，其变化幅度随着离海岸的距离而有所不同。

B.O.詹森分析了在瑞典海滩上测定的氧浓度及其分布后，证明了如下趋势。在海滩横切面上相当深度处的氧含量相似。虽然最高氧浓度出现在近海岸处，然而氧气的水平分布和垂直分布没有明显的趋向。氧气的利用率主要取决

于砂粒的理化特性，如孔隙度、通透性和气体的百分容量。海滩中间隙水的流动和波的动力作用，大大增加了对其邻近区域中氧气的利用率。氧气、温度和盐度对栖息于沙滩中的海洋动物的垂直分布有所影响。

同样，显著的波浪运动常常对岩岸环境中的许多环境因子产生重大影响。

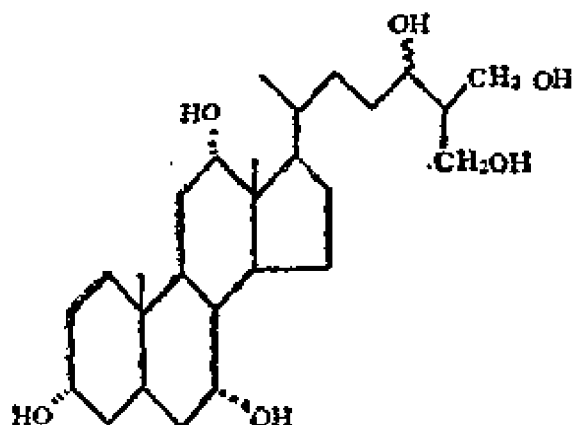
泥岸区域没有明显的波浪或重要的潮汐活动。这里的有机物含量极为丰富，给摄取碎屑的生物种类提供了一个食物丰富的栖息场所。由于硫化氢的浓度高，常常出现缺氧条件。

当氧气缺乏时，底质就会出现硫化物和硫化氢。它们对潮间带动物产生影响。

潮间带腐蚀 (corrosion in tidal zone) 金属材料在潮间带所遭受的腐蚀。金属构筑物在潮间带的腐蚀情况与飞溅带相似（见飞溅带腐蚀），也经常与充分含氧的海水接触，并且随潮汐而变动。金属材料的表面温度同时受海水和大气影响，通常接近海水温度。对于一般结构用钢，较大的潮汐和海流能加剧腐蚀——侵蚀（见侵蚀）。海洋生物能够在潮间带的金属表面上附着，它可能使碳钢或低合金钢表面得到部分保护，但是对不锈钢和铝合金等钝态金属（见金属钝化），则会加速局部腐蚀（见腐蚀形态）和造成严重的污损（见生物污损腐蚀）。在潮间带，单块试片的腐蚀速率（见腐蚀速率）与飞溅带的情况相近，但是长尺试片或平台、钢桩等大型竖直结构，则由于水下含氧较少而成为通气差电池（见通气差电池）的阳极，致使潮间带的腐蚀得以缓解。为了减轻潮间带的腐蚀，除象在飞溅带里所采用的喷涂、外衬或包覆等保护措施外，也可选用优质海洋用钢或施加阴极保护（见阴极保护）。

潮解 (air slaking) 某些易溶于水物质, 露置于潮湿的空气中, 则逐渐吸收空气中的水分, 使其表面溶解成饱和溶液的一种现象。例如, 氧化钙, 氧化镁等均为易潮解的物质。

鲨胆甾醇 (scymnol) 一种胆醇。分子式 $C_{32}H_{54}O_6 \cdot 2H_2O$ (二水合



物)。熔点 $120-123^{\circ}\text{C}$ (190°C)。 $[\alpha]_D^{25} + 34 \pm 2^{\circ}$ 。化学结构为 5β -胆甾烷- $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha, 24\epsilon, 26, 27$ -六醇或 $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha, 24\epsilon, 26, 27$ -六羟基鲨甾烷。最初从北极鲨鱼 (*Scymnus borealis*) 胆中发现, 以胆盐形式存在于胆汁中。

摩尔 (mole) 物质数量的国际单位。如果物系中所含基本个体的数目与 0.012 千克碳-12 (即 ^{12}C) 的原子数相等, 则该物系中所含物质的数量即为 1 摩尔。基本个体可以是原子、分子、离子、电子等以及这些个体的特定组合。

摩尔分数 (molar fraction) 见浓度

憎液溶胶 (lyophobic sol)

由难溶物质分散在分散介质中所形成的体系。常简称溶胶。其中的粒子都是由很大数目的分子 (各粒子中所含分子数

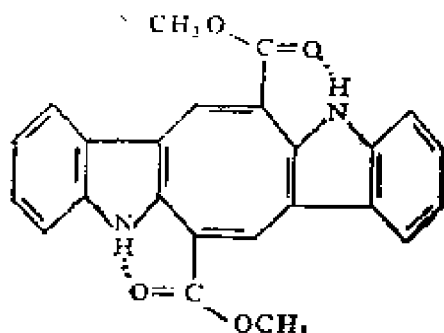
目并不相同) 所构成。如水合氧化铁分散在水中就是。这种体系具有很大的相界面, 极易遭到破坏而聚沉, 聚沉之后往往不能恢复原态, 因而是热力学上不稳定不可逆的体系, 故憎液溶胶必须含有稳定剂。

熵 (entropy) 表示物质体系状态的一个物理量, 它表示该状态可能出现的程度。在热力学上是用以说明热力学过程不可逆的一个比较抽象的物理量。例如热量只能从温度较高的物体转移到温度较低的物体, 而不能沿相反方向转移。为了说明这种不可逆性, 人们规定: 如一物体的绝对温度为 T , 那么设以热量 ΔQ 加给该物体, 这物体的熵就增加 $\Delta Q/T$; 设从该物体取出热量 ΔQ , 这物体的熵就减少 $\Delta Q/T$ 。这样, 如有热量 (ΔQ) 从温度 (T_1) 较高的物体转移到温度 (T_2) 较低的物体, 那么温度较高的物体所减少的熵为 $\Delta Q/T_1$, 而温度较低的物体所增加的熵为 $\Delta Q/T_2$ 。由于 $T_1 > T_2$, 所以

$$\frac{\Delta Q}{T_1} < \frac{\Delta Q}{T_2}。因此, 若把这两个$$

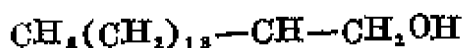
物体合并起来看成一个体系时, 它的熵是增加的。理论证明, 物质体系的熵是体系的一个状态函数。常用 S 来表示。孤立体系 (即与外界没有物质和能量交换的体系) 中, 实际发生的过程必然要使它的熵增加。从分子运动论的观点来看, 由于分子的热运动, 物质体系的分子要从有序趋于混乱, 熵变大表示分子混乱程度的增加。熵趋于最大这一特性是一切物理和化学过程能否实现的判据。

蕨藻品 (caulerpin) 从绿藻类的蕨藻 (*Caulerpa racemosa*, *C. sertularioides*, *C. serrulata*) 分离的



一种双吲哚五环衍生物,含量达0.55%。可能是由色氨酸在生物体内通过丙烯酸酯途径生物合成所产生。对试验小鼠显示毒性。柱状结晶。熔点317℃。桔红色。

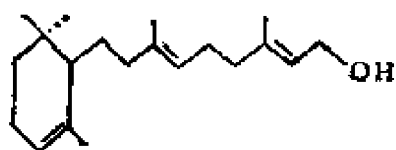
藻藻素 (caulerpicin) 从绿藻



$n=23, 24, 25$

类的总状藻藻 (*caulerpa racemosa*)、棒叶藻藻 (*C. sertularioides*) 和齿形藻藻 (*C. serrulata*) 分离的一种有毒物质,为三种同系物的混合物。含量约达0.1%。白色结晶。熔点95℃。对试验小鼠显示毒性。对人体的毒性因人而异,可引起舌尖和嘴唇麻痹、四肢冷感、全身乏力和丧失平衡感等。这类藻藻在菲律宾作为一种食用海藻。

藻藻萜醇 (caulerpol) 一种单



环二萜醇。分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ 。沸点120℃/0.1mmHg。 $[\alpha]_D^{25} -89.8^\circ$ (MeOH)。从塔斯马利亚的绿藻 (*caulerpa brownii*) 中分得。

槽沟海葵素 (sulcatoxanthin) 一种类胡萝卜素。深红色针状

结晶。110—300℃融解。最大吸收带516, 482 (450) nm (二硫化碳)。易溶于苯、乙醇;可溶于65%甲醇溶液;难溶于石油醚和二硫化碳。为碱分解。在浓硫酸中变色。1935年首先在槽沟海葵 (*Anemonia sulcata*) 中分离得到。现已证明槽沟海葵素与多甲藻素为同一物质 (见多甲藻素)。可能是海葵中的共生甲藻所产生。

醋酸纤维素混合膜 (mixed

membrane of cellulose acetates)

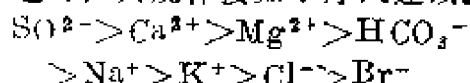
一种高性能海水一级脱盐膜。系由二醋酸纤维素 (CA) 和三醋酸纤维素 (CTA), 按一定配比, 在二氧六环和丙酮的混合溶剂中配制而成。此混合膜通常所用的 CA, 其乙酰基含量为39.8% 粘度为260—500厘泊。CA 膜的优点是产水量大, 脱盐率高; 缺点是在 pH 大于或小于 5—6 时, 容易水解, 受微生物侵蚀和压实。混合膜使用的 CTA, 乙酰基含量为43.2%。CTA 膜的优点是抗水解, 抗微生物侵蚀和抗压实性能都较 CA 膜好, 脱盐率高, 但产水量偏低。

在上述条件下制成的 CA-CTA 混合膜, 能将浓度为28000ppm 的海水一次脱除至饮用水的标准, 膜使用寿命可达1000小时以上。由于膜性能与原料及成膜条件关系密切, 如采用更高质量的原料, 最佳的制膜条件还可以获得性能更理想的 CA-CTA 混合膜。

醋酸纤维素膜 (cellulose acetate membrane) 一种用醋酸纤维素制成的用于海水淡化的反渗透膜。醋酸纤维素是没有强烈氢键的无定形链状高分子化合物。醋酸纤维素膜的特性如下:

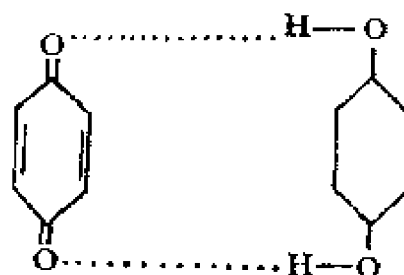
(1) 膜的方向性 由于此膜具不对称结构, 可分表皮层和多孔层, 在反渗透操作中, 只有表皮层 (致密层、活化

层)与高压盐水接触才能达到预期的脱盐效果。若以多孔层与高压盐水接触,则膜的脱盐性能显著恶化,甚至完全不能脱盐,而透水性能却可提高十倍。这种现象即为膜的方向性。(2)对多种溶质具有不同的选择透过性。离子价越高,或同价离子水合半径越大,则脱除效果越好,其规律按如下序列递减:



(3)膜的压密效应 醋酸纤维素膜在压力的长期作用下,厚度一般可减少,且由半透明变为透明,同时膜的透水性、脱盐率也相应减少。这种现象称为膜的压密效应。(4)膜的水解作用和生物分解作用 醋酸纤维素是一种有机酯类化合物,易水解。在海水pH值下,膜将逐渐水解,失去部分乙酰基,使透水性和透盐性增加,调节原液的pH值到4—7范围内,膜的使用寿命至少可达一年。纤维素可以作为微生物和细菌的营养基质,因而某些微生物和细菌能在膜体上生长,破坏膜的致密表层,使膜性能变化,即透水流量增加,脱盐率下降,甚至完全丧失脱盐性能。因此,对原液必须氯化灭菌,以保证膜的正常性能。(5)膜的使用温度 当操作压力一定时,膜的透水流量与原液粘度有关。由于原液粘度随温度增高而减少,故透水流量随原液温度的增高而增大。但对于醋酸纤维素膜,由于过高的温度将加速其水解速度,同时又使膜变软,易压密,导致膜性能下降,故原液温度以20—30℃为宜。

醌氢醌电极 (quinone hydro-quinone electrode) 亦称氢醌电极。由铂丝与饱和的醌氢醌水溶液所组成。醌氢醌是一种暗褐色的晶体,结构式为



它在水中的溶解度很小,溶解后离解为等摩尔的醌和氢醌,故可认为二者活度 a 相等。于是其电极电势 φ 为:

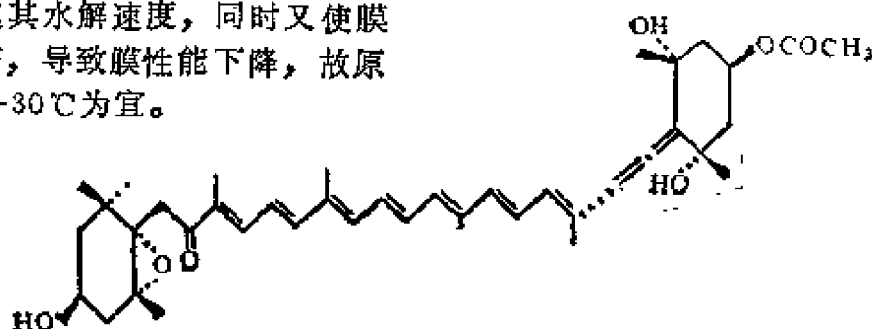
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{醌}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{氢醌}}} \\ = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}$$

式中 φ^0 是已知的, R 为气体常数, F 为法拉第常数。此电极电势在一定温度下只与pH有关,故可作为pH的指示电极。它的主要优点就是操作简单。但在碱性溶液和浓盐溶液中则不适用。

它只在早期用于测定海水的pH,现在已为玻璃电极所取代。

墨角藻黄素 (fucoxanthin)

又称岩藻黄素和褐藻黄素。一种类胡萝卜素。



卜素。红色针状结晶(乙醚-石油醚重结晶)。分子式 $C_{41}H_{64}O_6$ 。熔点166—168℃。 $[\alpha]_D^{25} + 72.5^\circ$ (氯仿)。最大吸收带510, 477, 455nm(二硫化碳)。对碱不稳定。存在于褐藻、硅藻、甲藻和金藻以及某些无脊椎动物如海胆中。褐藻的主要类胡萝卜素成分。

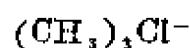
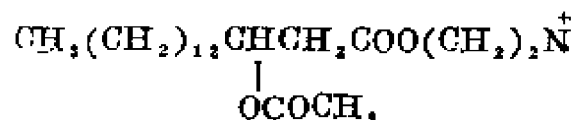
墨菲-赖利法 (Murphy-Riley method) 一种用抗坏血酸作还原剂测定海水中磷酸盐的方法。1954年L.J.格林菲尔德和F.A.卡尔伯采用抗坏血酸还原剂将磷钼黄还原为磷钼蓝测定海水中磷酸盐含量,但反应速度太慢,1962年J.墨菲和J.P.赖利对上述方法进行改进,即把三价铈离子加到单一的试剂溶液(硫酸、钼酸铵、抗坏血酸)中,用这个试剂测定海水中磷酸盐可加快反应速度。

于海水样品中加入含有硫酸、钼酸铵、抗坏血酸及酒石酸铈钾混合试剂,该试剂和磷酸盐快速反应形成蓝紫色络合物,在该络合物中磷和铈的原子比为1:1,络合物的颜色强度和磷酸盐含量成比例,在最大吸收波长882纳米处进行比色测定,与标准溶液比较,即可得到海水中磷酸盐含量。

该法优点是反应速度快,蓝紫色络

合物可以稳定24小时,没有盐误差,简便,目前已被各国普遍采用。

箱鲀毒素 (pahutoxin) 又称箱鱼毒素。从夏威夷多斑箱鲀(*Ostracion Lentiginosus*,当地名pahu)皮



肤分泌粘液中分离的一种毒素。化学结构为胆碱酯类化合物,3-乙酰氧基十六烷酰胆碱。分子式 $C_{23}H_{47}\text{NO}_4\text{Cl}$ 。无色针状结晶。熔点74—75℃。 $[\alpha]_D^{25} + 3^\circ$ 。溶于水、乙醇、氯仿和热丙酮;不溶于苯。对酸碱均较稳定。具有表面活性、鱼毒性和溶血性。浓度为0.1 ppm可使脊椎动物红血球细胞溶解;浓度为0.176微克/升在1小时内可使试验鱼致死。箱鲀是一种行动迟缓、缺乏自卫能力的小型珊瑚礁鱼类,该毒素是其化学防御物质。

镉 (cadmium) 一种痕量元素。溶解态镉主要是含氯络合物。不同著者计算的结果不同,表中数据为各形式镉占总溶解无机镉的百分数。

CdCl^+	CdCl_2	CdCl_3^-	CdCl_4^{2-}	CdCl_5^{3-}	著者
29	38	38	—	—	D.戴尔深和M.怀特堡
34	51	12	—	—	S.阿兰德
28	30	36	9	—	T.M.弗劳伦斯和 G.E.贝脱莱
57	14	9	10	9	I.C.S陆和K.Y陈

自从证明了日本神通川流域发生的痛痛病是镉中毒造成的以后,镉的分布、转移受到很大的重视。在白令海上

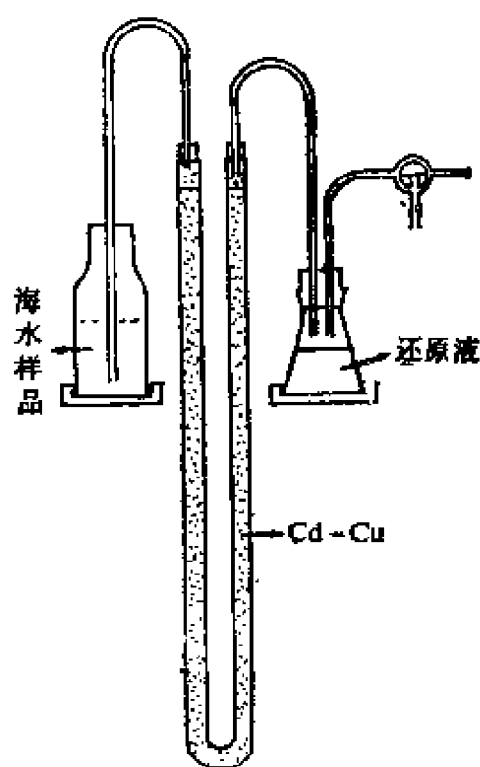
升流区,其表层浓度为0.61纳摩尔/千克。在温带的中部太平洋和新西兰以南,其浓度较低,是0.12纳摩尔/千克。

随着深度增加其浓度也逐渐增大,最大值略高于1纳摩尔/千克。在加利福尼亚海流区域里,表层平均浓度是 0.05 ± 0.01 纳摩尔/升,在水深80米的密度跃层浓度为0.6纳摩尔/升。在南加利福尼亚湾近岸各站,镉的浓度都显著地增加了。从加利福尼亚到夏威夷的一条断面上,测到过0.002纳摩尔/千克的低浓度。K.W.布鲁兰特发现,镉的浓度与磷酸盐、硝酸盐紧密相关。

镉在海水中的逗留时间大约是 4×10^4 年。

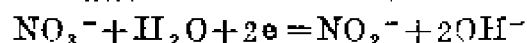
镉-铜还原法 (cadmium-copper reduction method) 测定硝酸盐含量的一种方法。1967年F.D.伍德, F.A.T.阿姆斯特朗和F.A.里查兹提出的。

含有硝酸盐的海水样品在中性或碱性条件下,以一定流速通过镉-铜(镀铜镉粒)还原柱(见图)海水中硝酸盐



定量还原为亚硝酸盐,然后按照本德-东德-鲁宾逊法测定亚硝酸盐总量,扣

除海水中原有亚硝酸盐,即可得硝酸盐含量。硝酸盐还原反应如下:



由反应式可知pH值直接影响硝酸盐还原率;如pH值太低则易引起硝酸盐过度还原为NO,所以应在中性或弱碱性条件下进行还原,另外为防止还原过程中的pH发生变化和生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,要加入氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液。

本法回收率为 $99 \pm \%$ 。目前该方法已被各国普遍采用。

镍 (nickel)

1975年S.阿兰德认为海水中 Ni^{2+} 占溶解态镍的53%, NiCl^+ 占31%。而按J.J.摩根和T.H.西伯莱(1975)计算的结果,含氯络合物是主要的存在形式。1978年R.F.C.曼士拉又提出, NiCO_3 占50%左右, Ni^{2+} 和 NiCl^+ 各占20%左右。

F.R.斯克莱脱等在执行海洋断面地球化学研究计划(GEOSECS)期间测定了大西洋和太平洋四个剖面的样品,其浓度范围:表层3纳摩尔/千克,北太平洋深水为12纳摩尔/千克。并发现镍浓度与微量营养元素线性相关。此结果后来又为东北太平洋的调查所证实。镍与营养元素有如下多元回归关系:

$$\begin{aligned} \text{Ni (纳摩尔/千克)} &= (0.95 \pm 0.08) \text{PO}_4 \text{(纳摩尔/千克)} \\ &+ (0.033 \pm 0.001) \text{Si} \\ &\text{(纳摩尔/千克)} + 2.74 \end{aligned}$$

其相关系数 $r = +0.995$ 。说明结合在生物体中的镍和磷、硅一样再生循环。

印度洋的数据也在上述范围内。小于100米层的浓度为 5.1 ± 1.5 纳摩尔/升,深水为 9.4 ± 3.1 纳摩尔/升。中央大西洋上升流中,镍的浓度是4纳摩尔/升,与那佛斯科夏附近的大陆坡和大陆

架海水中镍浓度接近。

镍在海水中的逗留时间是 4.4×10^4 年。

德尼格斯-阿特金斯法 (Deniges-Atkins method) 测定海水中磷酸盐的一种方法。G. 德尼格斯于1920年确立了用钼酸铵-硫酸溶液和氯化亚锡作为还原剂比色测定磷酸盐步骤, W. R. G. 阿特金斯于1923年应用该法直接测定海水中磷酸盐。故称德尼格斯-阿特金斯法, 1936年后此法被普遍采用。

海水中磷酸盐在酸性条件下首先与钼酸铵反应形成黄色磷钼酸络合物, 然后在氯化亚锡还原剂作用下生成磷钼蓝络合物, 其蓝色强度和磷酸盐含量成比例, 在其最大吸收波长700纳米处进行光度法测定, 与标准溶液比较, 即可得到海水中磷酸盐含量。

溶液的酸度、钼酸铵浓度、氯化亚锡用量, 反应温度及盐度等均影响反应速度和颜色强度。酸度太高或钼酸铵浓度太低, 蓝色强度明显降低甚至不显色, 酸度太低或钼酸铵浓度过高, 钼酸铵本身亦会被氯化亚锡还原, 所以必须控制溶液酸度和钼酸铵用量。

该方法具有灵敏度高, 反应速度快等优点, 其缺点是颜色强度稳定性差, 反应速度受温度影响大, 还有显著的盐误差(见盐误差)。

德拜-许克尔理论 (Debye-Hückel theory) 1923年荷兰物理学家P. 德拜和德国物理学家E. 许克尔提出的离子之间相互作用的理论。亦称离子互吸理论。他们认为强电解质在水溶液中完全电离, 强电解质溶液与理想行为(见理想溶液)的偏差可以归之于离子间的电性相互作用。用以解释强电解质在溶

液中的表观电离度(见表观电离度), 并对稀溶液导出了强电解质溶液中个别离子的活度系数公式:

$$\ln f_i = - \frac{Z_i^2 e^2}{(DKT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \times \sqrt{-\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2}$$

式中 Z_i 是离子的价数, e 是单位电荷的电量, D 是溶剂的介电常数, K 是波兹曼常数, $-\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ 为离子强度(见离子强度), C_i 为摩尔浓度, T 为绝对温度, N 为阿佛加德罗常数。

这个理论的基本论点建立在离子氛(或称离子云)的概念上, 即认为每一个离子都被具有相反电荷的离子所包围, 由于离子间的相互作用, 使得离子的分布不均匀而形成了离子氛。因而影响到离子的运动速度和其他性质。

缬氨酸 (valine) $(CH_3)_2$

$CH(CH_3)(NH_2)COOH$ 。即 α -氨基异戊酸。一种脂肪族中性氨基酸。L-缬氨酸为无色片状晶体(自乙醇-水中结晶)。熔点 315°C (分解)。溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。减压下能升华。 $[\alpha]_D^{20} +6.42^\circ$ (水), $+28.6^\circ$ (20% 盐酸)。广泛存在于蛋白质中。可由鱼蛋白质等经水解、精制而得。在海洋浮游生物的氨基酸中含量较高。也存在于海水的溶解有机物质和颗粒物中。结合态的含量较少。

滕氏蓝 (Turnbull blue)

见普鲁士蓝

16画

激光荧光法 (laser-fluorescence method) 微量铀测定的一种方法。

一般荧光法测定微量铀时,均利用紫外光作为激发源,很多无机盐在紫外光照射下能发出荧光。早在1935年,就已应用荧光法测定海水中的铀,1950年则应用固体荧光法进行微量铀的测定,测定精度在10—20%之间。

自从用激光作为激发光源以来,荧光测铀发生了巨大的变化,几乎使铀的测定灵敏度提高了2—3个数量级,而且操作更加简单、方便、取样体积小、测定时间快,这就为快速测定海水中的铀提供了极方便的条件。

激光荧光法的基本原理为:在铀的五种不同价态中,只有 U^{4+} 和 U^{6+} 在实用上较为重要。在氧化条件下, U^{6+} 以铀酰离子(UO_2^{2+})存在。当 UO_2^{2+} 受到激光照射时,就发出了一种绿色的荧光,发射的荧光强度和入射光强度之间服从下式:

$$F = A' I_0 C L$$

式中 F ——被激光照射时物体发出的荧光强度

I_0 ——照射的激光强度

C ——溶液中的铀浓度

L ——溶液的厚度

A' ——计算系数

由上式可见,荧光强度和入射光强度成正比,所以使用激光做激发光源时,即大大提高了入射光强度,因此,也就提高了分析灵敏度。并且由于激光的单色性和方向性好,易于对样品池进行瞄准和聚焦。

溶液中铀的荧光寿命约为10—100

微秒,远大于水中有机物的荧光寿命(约几十毫微秒),这对于消除有机物的干扰是很重要的。

摩擦腐蚀 (fretting corrosion) 加载负荷的材料相互接触时,由于振动和滑动所引起的表面腐蚀。是主要发生在大气中的一种特殊的磨损腐蚀(见侵蚀)形式。金属在潮湿的空气中相互微振摩擦时,不断破坏表面上的保护膜,在材料接触部位出现麻点或沟纹,周围呈红褐色或出现黑色粉末。由此造成的重量损失除与材料负荷、振幅和频率等机械因素有关外,还与介质的腐蚀性和金属间的电化学差异有关。许多海洋构筑物都装有电机、柴油机、气动机械和其他高速转动或振动的机械设备,运转时会产生不同程度的振动和摩擦。在这种情况下铆接或螺栓固定的金属部件之间松动时,容易发生摩擦腐蚀,并能引起腐蚀疲劳(见腐蚀疲劳)。防止和减轻摩擦腐蚀的措施有:(1)避免和减少机械传动结构的振动和滑动;(2)设计与施工中杜绝松动的接触面;(3)材料之间用粘合剂牢固结合;(4)选用合适的衬垫和润滑剂;(5)提高接触材料的硬度等。

凝聚剂 (coagulant) 能使胶体凝聚的物质。种类很多,应用很广。例如净化水用的明矾。

糖类 (saccharide) 旧称碳水化合物。多羟基醛和多羟基酮以及它们的缩合物和某些衍生物的总称。在化学

上根据能否水解和水解后生成的物质将其分为三类：单糖、二糖和多糖。在海洋化学中常统分为游离糖和结合糖两大类，后者包括结合于其他分子中经水解能生成单糖的糖类。糖的还原产物——多元醇、氧化产物如糖醛酸、氨基取代物——氨基糖以及糖酯等一般也属糖类研究范畴。

糖类物质含于从微生物到高等动物的一切生物体中，在植物体内含量可高达其干重的85—90%。系由植物和某些微生物利用太阳能经光合作用，“固定”空气中的二氧化碳合成而得。动物体不能自简单的二氧化碳合成糖类，必须自食物中摄取。糖类物质在生物体内的作用主要有四方面：(1)异养生物的一项主要能源，糖在生物体内经一系列的降解而释放大量的能量，供生命活动的需要。(2)为合成蛋白质、类脂、核酸等的碳架及机体其他碳素的来源。例如糖在降解中形成的中间产物丙酮酸可经转氨作用生成丙氨酸，作为合成蛋白质的材料；葡萄糖经戊糖磷酸途径降解得到的磷酸戊糖，可用于核酸的合成。(3)为生物体提供起支撑、保护作用的结构物质。纤维素是高等植物细胞外层细胞壁的主要成分，细菌的外层细胞壁、藻类凝胶状细胞壁及甲壳动物中的壳糖均主要由糖类物质组成。(4)在细胞中糖类物质与蛋白质、核酸、脂肪等常以结合态存在，这类复合物具有许多特异而重要的生理功能。

糖类物质广泛存在于海洋生物、海水和海洋沉积物中。主要由浮游植物和其他水生植物光合固碳而来。浮游生物中的糖类主要由下述单糖组成：半乳糖、葡萄糖、甘露糖、核糖、木糖、岩藻糖、鼠李糖、阿拉伯糖。通过藻类生长期间的分泌、生物死亡后细菌的分解和酶促自溶作用等过程，糖类进入海水

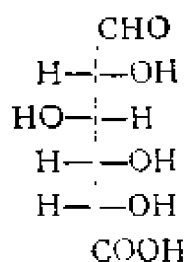
溶液中。是海水有机物质中含量较高的组分。溶解糖可因同化利用而消耗，上升的气泡和下沉的颗粒物也将一部分糖类带入海洋表面、大气和沉积物中。糖类参与海水中腐植质的形成过程。海水中溶解糖的浓度大于颗粒糖，且以结合糖或多糖占优势。一般在表层和近岸水中浓度较高。

海水中总糖和多糖含量的测定一般可采用光度法；单糖组成的测定通常须采用不同形式的色谱法；酶促法和生物鉴定法曾用于海水中个别单糖——葡萄糖的直接测定。

糖蛋白 (glycoprotein) 一种结合蛋白，由蛋白质与低聚糖辅基共价复合而成。分子量范围从15000至百万以上。碳水化合物的含量从1%至85%。糖辅基可以一个或几个，聚合度较低。糖链一般有分枝，缺乏连续重复单位，主要由半乳糖、甘露糖、岩藻糖、木糖、阿拉伯糖、N-乙酰葡萄糖胺和唾液酸等单糖构成。

糖蛋白广泛存在于动物体内，在绿色植物、真菌、细菌和病毒中也有发现。存在于细胞内构成亚细胞组分，也可从细胞内分泌到细胞外或作为细胞膜组分。起许多特殊的生物学功能和生理活性。例如鱼体表面粘液（含唾液酸的糖蛋白）有防止体内失水的作用。南极鱼中的一类“抗冻糖蛋白”，与水反应后能降低血清冰点，使这些动物能在低温海水（例如 -1.87°C ）中生活。从新斯科舍沿海的球海胆 (*strongylocentrotus drobachiensis*) 提取的一种糖蛋白（称为strongylostatin I）具有一定的抗癌活性。

糖醛酸 (uronic acid) 醛糖中分子末端的羟甲基被氧化为羧基的产物。例如葡萄糖醛酸：为生物体的代谢中间物。在动物体内起解毒剂的作用，



葡萄糖醛

与进入体内或代谢分解物中含羟基的有害物质结合, 形成糖醛酸的糖苷或酯类排出于体外。糖醛酸存在于海水颗粒物的多糖级分中, 作为细菌和某些藻类细胞壁的结构单位。藻类排泄物和海洋沉积物中也含有糖醛酸。在海水中以游离或结合态存在, 例如在海洋表层样品的水解液中已检出5种糖醛酸, 单一酸的浓度范围为10—100毫微摩/升。水解结合态糖醛酸时须采用温和的条件, 因其容易发生脱羧或转化反应。

酶 (enzyme) 旧称酵素, 也称生物催化剂。

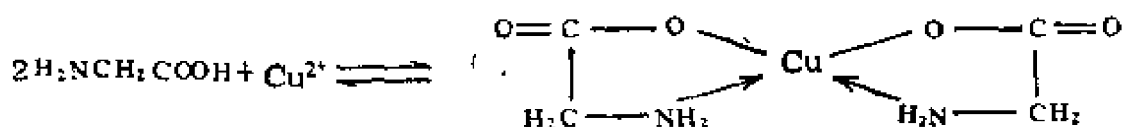
由生物细胞所产生的具有特殊催化功能的蛋白质。生物体内的各种生物化学反应几乎都是在酶的催化下进行。作用具有选择性。例如淀粉酶催化淀粉和糖原水解为糊精和麦芽糖, 蛋白酶催化蛋白质水解为肽, 脂肪酶催化油脂水解成脂肪酸和甘油。酶的作用一般在常温和近中性的温和条件下进行, 高温、强酸、强碱都会使其破坏。根据其作用的底物(即能被酶作用的物质), 可分为淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、凝乳酶、葡萄糖氧化酶等。根据其作用的性质, 可分为水解酶、氧化还原酶、转化酶、异构酶等。酶在生理学、医学、农业、工业和科学研究等方面都

下进行。海洋中酶活力的测定, 有助于深入了解现场生产的有机物质的降解和变化。早在1925年就推测大洋水中有酶存在, 但直到七十年代才开始进行海洋中酶活力的测定和研究。海洋生物细胞生产的酶可分为两类: 一类是在细胞内生产后分泌到细胞外海水中进行作用的酶, 称为细胞外酶。这类酶大都是水解酶。另一类在细胞内生产后在细胞内起催化作用, 称为细胞内酶。测定胞外酶时, 须先自海水试样中移去细菌细胞和其他的颗粒物, 然后加入一种底物, 测定酶促反应所释出的产物。加入的底物须满足两个要求: 释出的产物易于测定, 且底物的化学性质(即被破坏的键的稳定性)应与天然底物相差不大。还应考虑到温度、pH和抑制剂的可能影响。

在海洋化学中还可利用酶促反应测定海水中某些溶解态有机化合物的浓度; 用已知的酶去研究深海颗粒有机物的生化性质。

螯合物 (chelate) 多基配位体以两个或多个供电子基团与一个电子对受体(金属离子), 通过多配位键合而形成的一种杂环结构的络合物。形成螯合环的反应或过程叫螯合作(cheleton); 多基配位体叫螯合剂。形成螯合物时配位体的两个或多个供电子基团同时配位到金属离子上。

螯合物可以是中性分子, 例如氨基乙酸与铜离子形成的氨基乙酸铜(1);



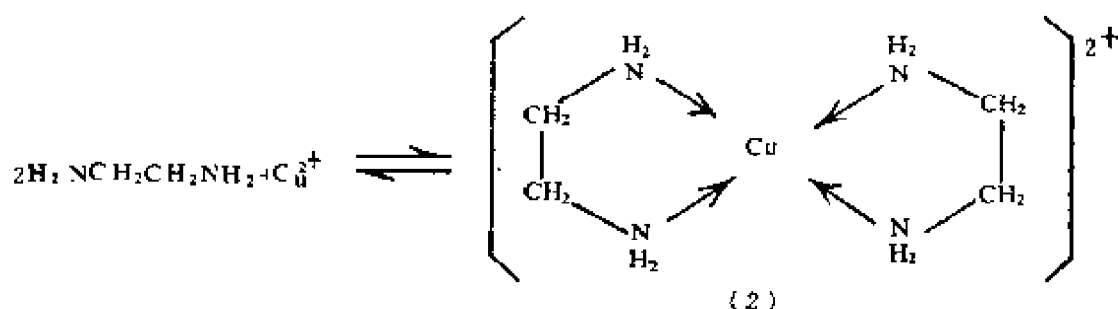
(1)

有重要意义。

海洋环境中有机化合物的合成、降解和转化过程, 大都是在酶的催化作用

也可以是带电荷的离子, 例如乙二胺与

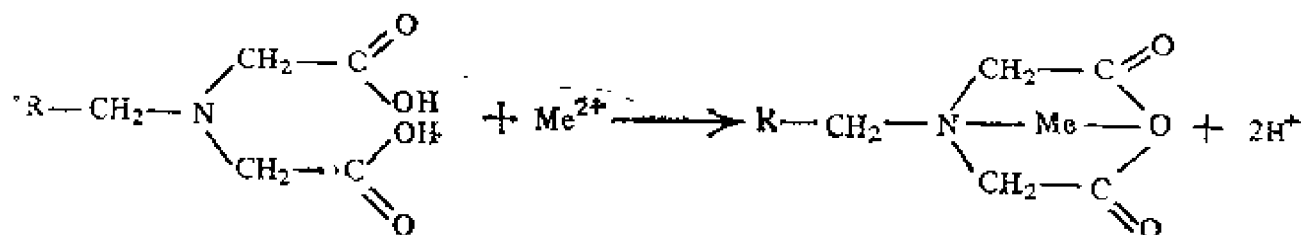
铜离子形成的二乙二胺合铜离子(2)：



由于形成稳定的五元或六元环，螯合物有很高的热力学稳定性。其能在数千年的成岩变化中保持不变。

螯合物的形成具有重要意义和广泛用途。例如在海洋化学研究中可用于将水中金属离子和有机配位体(如氨基酸)的富集、分离和分析。海水中的腐植质、氨基酸、多肽、糖类、酶、多元酚、核苷等都具有螯合剂的性质；根据生物学和分析化学的证据，海水中的溶解有机物质能与某些金属离子形成螯合物，但对这些螯合物还未作出实际的鉴定和分离。

螯合树脂分离法 (chelating



resine separation method) 化学分析中元素分离富集一种方法。将具有高选择性的螯合功能基团接到树脂的骨架上，使树脂具有选择性交换能力称为螯合树脂。在分离溶液中被测组分时，它同时起到了离子交换和络合两个作用。螯合树脂多以大空隙的苯乙烯和二乙烯苯网状结构的交联共聚体为骨架，根据其螯合基团不同可分为亚胺基二乙酸

型、偶氮肟，磷酸型，8-羟基喹啉型等，目前以亚胺基二乙酸型螯合树脂应用较广。

亚胺基二乙酸型螯合树脂国外商品名称有Dowex A-1型或Diaion CR-10型，其纯化产品称之chelex-100可供分析使用。国产的D401凝胶型螯合树脂与Dowex A-1型类同。亚胺基二乙酸型螯合树脂不溶于水也不与酸碱及一般溶剂反应，有较好的化学稳定性和机械强度，是一种具有选择性的螯合阳离子交换树脂。它与金属离子交换络合反应如下：

在海水分析中多使用该树脂来分离，富集痕量元素Zn、Pb、Cu、Co、

Ni、Cd、Mn、V等。虽然它们中一些离子与螯合树脂的交换、络合反应性质相近，不能逐一分开，但却能与海水中大量元素分离。另外，若将大体积(几升)海水样品，用螯合树脂进行交换，再用小体积的稀酸(HNO₃，或HCl)从树脂上将痕量元素洗脱下来，这样就可以达到富集分离痕量元素的目的。分离后可用原子吸收等方法测定各个元素

含量。此法回收率90%以上。目前亚胺基二乙酸螯合树脂在海水分析中应用较广。

螯合树脂富集原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrophotometry combined with concentration on chelating resin) 一种测定痕量钙的方法。先让水样通过装有钠型螯合树脂的交换柱,然后用蒸馏水洗,再用 HNO_3 淋洗。用原子吸收分光光度计分析流出物。

镁、钾、铁、铜和锌不干扰测定。本法的变动系数为2.5%。

本法可用于测高纯盐中的钙含量。

薄片取样法 (sheet sampling method) 一种收集海洋表面膜试样的方法。1974年最先为W.D.加勒特和W.R.巴杰所采用。用特氟隆(或聚氨酯)做成的小薄片固定在一圆架的夹子上,小心地使薄片与海水表面接触,海洋表面样品即被吸附于薄片的表面上。由于特氟隆(或聚氨酯)能选择吸附疏水性或表面活性物质,在理论上能取得纯有机物质的膜层,而把水分排除在外,并容易确定被取样的水的表面积,缺点是能取的样品量很少。取样后须用剪刀将薄片剪下,置于索氏提取器中用有机溶剂萃取,这增加了被试剂沾污的机会。

薄层色谱法 (thin layer chromatography) 简称TLC。将吸附剂(或载体)均匀地铺在一块玻璃板或塑料板上使之成为薄层,在此薄层上进行色谱分离,故称为薄层色谱法。根据分离的机理,可分为吸附、分配、离子交换、排阻等法。薄层的厚度一般为0.25毫米左右,可根据情况适当改变。铺好薄层后的玻璃板称为薄板、薄层或薄层板。被分离的样品溶液点在薄板的一端,在密闭槽内用适当溶剂(流动相)

展开,各组分移动的距离不同,最后形成相互分离的斑点,可用显色剂或其他适宜的方法定出位置。根据组分移动距离(Rf值)与已知样品比较,进行定性。将组分点取下,用溶剂溶出组分,可用适宜的方法作定量测定;也可直接将薄板用光密度计测量定量。一般比纸色谱法的分离效果较好,斑点较集中,时间也较短。样品用量一般为数微克至数百微克,不需要复杂设备。除低沸点组分外,适用于各种有机和无机化合物的分离分析。在海洋科学中,对海水、海洋生物和沉积物样品中有机组分(例如类脂)的分离、分析方面应用较多。

鲸胰岛素 (whale insulin)

一种从鲸胰岛制得的胰岛素。从抹香鲸(*physeter catodon*)制得的胰岛素与猪胰岛素的构造完全相同,但长须鲸(*Balaenoptera physalus*)的与抹香鲸的不同,差别在A链8位和10位的苏氨酸和异亮氨酸分别代之以丙氨酸和苏氨酸。

鲸胰岛素在五十年代曾作为药物在日本广泛临床应用,1960年总用量达7200万单位,但价格较家畜胰岛素贵,后来逐渐不用。

鲸蜡 (spermaceti) 一种重要的天然蜡。由抹香鲸头部提取出来的油腻物经冷却和压榨而得。无色固体,无臭,有光泽。凝固点41—49℃。比重0.945—0.960(15/15°)。难溶于水。稳定性较好。主要成分是月桂酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}]$ 、豆蔻酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}]$ 、棕榈酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}]$ 与鲸蜡醇 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{OH}]$ 所组成的酯。这些组分也在其他海洋样品中存在,是海洋表面微层中类脂物的重要组成部分之一。

鲸蜡醇 (cetol) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{OH}$ 。又称棕榈醇，学名十六烷醇。最初由鲸蜡经皂化制得。蜡中常见的高级醇之一。以游离形式存在于粪便中，以酯的形式存在于羊毛酯内。主要来源于海洋动物。无色晶体。难溶于水。熔点 49°C 。沸点 344°C 。比重0.811。可作为软化剂、乳剂调节剂、乳化剂和硬化剂等使用。广泛分布于海洋生物和海水

中，为海洋表面微层中的一种优势醇。

鲸醇 (kitol) 存在于鲸肝油中的一种维生素A的前体物，即维生素A原。无色柱状结晶。分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{58}(\text{OH})$ 。熔点 $88-90^\circ\text{C}$ 。最大吸收带290nm。

鎔 (dysprosium)

见镧系元素。

17画以上

戴维斯方程 (Davies's equation) 1938年C.W.戴维斯在德拜-许克尔极限公式(见德拜-许克尔理论)的基础上，提出一个表示 25°C 电解质水溶液中离子的平均活度系数 f_{\pm} 的经验方程：

$$-\log f_{\pm} = 0.50 Z_1 Z_2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.20 I \right)$$

式中 Z_1 和 Z_2 是离子的价数， I 是离子强度。此方程适用于稀溶液。其形式与布隆蒂德古根海姆方程(见特殊相互作用理论)类似。

磷 (phosphorus) 是一种微量营养元素。海水中溶解态无机磷主要以正磷酸的形式存在，其中 HPO_4^{2-} 占37%， PO_4^{3-} 占12%。这二种离子容易和镁及钙形成离子对溶存于海水中。在海洋上层还存在各种有机化合物。如磷脂，磷核苷酸及其衍生物。海水悬浮物中含有无机磷酸盐和有机磷。如1965年D.L.科雷尔报道，从南极大洋表层分离

出的颗粒物中有30—60%是正磷酸盐，有机磷级份占25—57%。

海水中磷的平均含量约为2微摩尔/千克，由于在真光层中磷被浮游植物摄取进入海洋食物链中，其浓度很低。生物排泄以及老化或受损的细胞由于自溶作用都能放出磷酸盐。真光层以下碎屑被细菌分解亦能迅速地再生磷酸盐。根据上述原因，其分布随海区和季节不同而变化。一般来说，暖流海水磷含量较低，寒流海水中较高。热带表层水中，其最大浓度只有0.1—0.2微摩尔/千克。北太平洋表层水可高达2.0微摩尔/千克，南冰洋和上升流区表层水中磷酸盐的浓度也很高。在缺氧海盆中，正磷酸盐的浓度大于3.0微摩尔/千克。

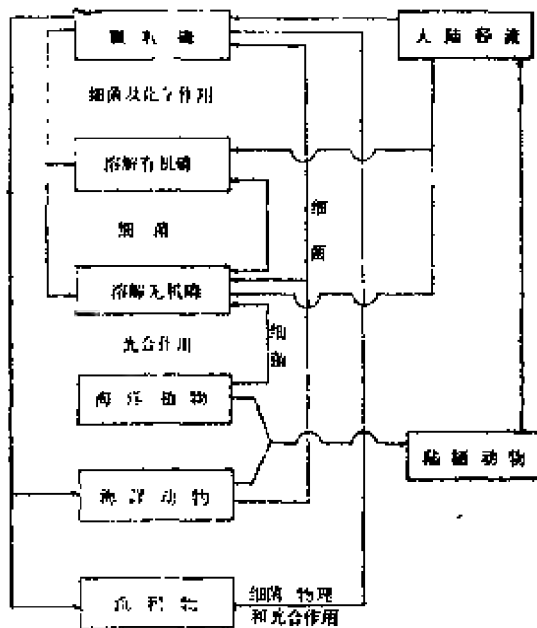
海水中磷的逗留时间为 1.1×10^6 年。

磷化处理 (phosphating) 是一种提高金属耐蚀性和漆膜附着力的表面处理办法。将金属(主要是铁和铝)制作用含有磷酸或磷酸盐的水溶液处理后，表面形成均匀而细微的不溶性磷化膜。它不但对基底金属具有直接保护作用，而且对涂层具有较强的结合力。

磷化处理的方法有冷化学磷化、电化学磷化、喷射快速磷化和涂磷化底漆等方法。用于磷化处理的溶液配方很多,统称磷化液。对钢板、钢管和钢丝以及其他钢制件进行磷化处理的方法俗称蓬德勒特法。

磷的循环 (phosphorus cycle)

为一种以较慢方式提供磷补给的海洋天然系统。磷作为海洋生物的骨骼成分在结构上是重要的,并对生物体内的能量转化具有根本的重要意义。



如图所示,由大陆径流带入海洋的磷可分为颗粒磷、溶解有机磷和溶解无机磷。颗粒磷可通过细菌和化学作用而转化为溶解有机磷和溶解无机磷。也有一小部分沉降到海底,进入沉积物中。颗粒物亦可为海洋动物所食。溶解有机磷为上述转化过程中的中间产物。它可以进一步转化为溶解无机磷,当然溶解无机磷亦可转化为有机磷。这两种磷都可以为海洋植物所吸收,但以无机磷为主。海洋植物又可为海洋动物所吃掉,而这两者又可为陆栖动物所捕食,其中的磷经大陆径流再返回海水中。浮游植物死亡后,通过细菌和化学分解的作用

可转化为无机溶解磷。海洋动物的排泄及其尸体的分解也释放出磷酸盐,这是磷再生的一个重要途径,其中有一部分固体,与其他来源的颗粒磷结合在一起。沉积物中一部分磷经细菌、物理和化学作用而转化为颗粒磷,此时亦可转化为溶解有机磷和溶解无机磷,后者来源于骨骼中的固体磷酸钙。

磷钼蓝法 (phosphomolybdenum blue) 1887年F.奥斯蒙德提出用磷钼蓝法测定磷酸盐含量。经G.德尼格斯修正,W.R.G.阿特金斯于1923年将该法用于海水分析

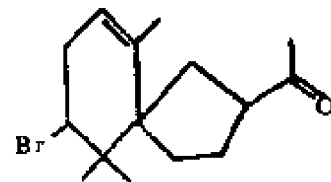
在酸性条件下海水中磷酸盐和钼酸铵反应生成黄色磷钼酸络合物 $H_3P(Mo_3O_{10})_n \cdot nH_2O$,然后在还原剂作用下将其还原为蓝色络合物,其颜色强度与磷酸盐含量成比例,在其最大吸收波长下进行比色测定,与标准溶液比较,即可得到海水中磷酸盐含量。

分析海水中磷酸盐常用的还原剂有 $SnCl_2$ 和抗坏血酸,前者称德尼格斯-阿特金斯法,后者称墨菲-赖利法。

磷酸盐 (phosphate)

见磷。

螺凹顶藻烯醇 (spiro-laureno-



ne) 一种溴代倍半萜型 (*Chamigran-
es*) 倍半萜。分子式 $C_{15}H_{22}OBr$ 。油状液体。 $[\alpha]_D^{20} -70.6^\circ$ 。分自红藻类的腺体凹顶藻 (*Laurencia glandulifera*)。

镤 (Pa) (protactinium)

镤是一种放射性元素,符号Pa,原子序数91,原子量231.0369。是锕系元素的

第三个成员。寿命最长的 ^{231}Pa 是天然的铀衰变系成员,它放出 α 射线,半衰期为 3.4×10^4 年。

镧在海水中的溶存形态可能是五价的氧化态,以 $\text{PaO}(\text{OH})_2^{5+}$ 或 $\text{Pa}(\text{OH})_5^{5+}$ 水解形态存在。这些水解产物被吸附在氢氧化物和粘土矿物等天然吸附剂的表面上,最后在海底沉积物或铁锰结核中富集。

由于镧在海水中的含量极低,所以必须要取大体积(200—500升)水样才能分析。通常用氢氧化铁和二氧化锰进行富集,然后再用溶剂萃取或阴离子交换法分离、纯化。至今,海水中测定镧的实例还不多。有的报道说,在太平洋赤道海域其值为 $3-5 \times 10^{-14}$ 克/升,在北太平洋和加勒比海其值为 $1.3-2.4 \times 10^{-13}$ 克/升。这只不过是与 ^{235}U 平衡值的0.15—7%。不平衡的原因是与镧的水解产物沉积在海底沉积物所致。

在镧的放射性同位素中,较有意义的是 ^{231}Pa 。利用镭镧法($^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$)或钱法,可以测定海底沉积物的年代及铁锰结核和磷块结核的生长速度。

镧 (lanthanum)

见镧系元素。

镧系元素 (lanthanides) 包括镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镱共15个元素。其中铈是人工合成元素,有放射性。它们同属周期表第六周期第ⅢB族同一位置,化学性质相近,故作为一个系。镧系元素和ⅢB族另外二个元素钪、钇一起,又合称为稀土元素。

它们在海水中的存在形式及浓度如表所示。

北大西洋的数据引自H.艾尔特费尔德和M.J.格里孚斯1983年发表在黄志诚等编的《海水中的痕量金属》一书;

海水中镧系元素的存在形式、浓度和逗留时间

元 素	存 在 形 式	浓度(皮摩尔/千克)			逗留时 间(年)
		北大西洋		北太平洋	
		100米	2500米	1690米	
镧	$\text{La}^{3+}, \text{LaCO}_3^+, \text{LaCl}^{2+}$	13.0	29.4	37.0	1300
铈	$\text{CeCO}_3^+, \text{Ce}^{3+}, \text{CeCl}^{2+}$	16.8	26.1	20.0	200
镨	$\text{PrCO}_3^+, \text{Pr}^{3+}, \text{PrSO}_4^+$	—	—	—	—
钕	$\text{NdCO}_3^+, \text{Nd}^{3+}, \text{NdSO}_4^+$	12.8	24.9	24.0	700
钐	$\text{SmCO}_3^+, \text{Sm}^{3+}, \text{SmSO}_4^+$	2.67	4.75	4.4	280
铕	$\text{EuCO}_3^+, \text{Eu}^{3+}, \text{EuOH}^{2+}$	0.644	0.895	1.0	800
钆	$\text{GdCO}_3^+, \text{Gd}^{3+}$	3.41	7.19	5.8	—
铽	$\text{TbCO}_3^+, \text{Tb}^{3+}, \text{TbOH}^{2+}$	—	—	0.92	1800
镱	$\text{DyCO}_3^+, \text{Dy}^{3+}, \text{DyOH}^{2+}$	4.78	6.11	5.1	6800
铥	$\text{HoCO}_3^+, \text{Ho}^{3+}, \text{HoOH}^{2+}$	—	—	1.9	—

续表

元素	存 在 形 式	浓度 (皮摩尔/千克)			逗留 时间 (年)
		北 大 西 洋		北太平洋	
		100米	2500米	1690米	
铈	$\text{ErCO}_3^+, \text{ErOH}^{2+}, \text{Er}^{3+}$	4.07	5.09	5.8	—
铈	$\text{TmCO}_3^+, \text{TmOH}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$	—	—	0.78	—
铈	$\text{YbCO}_3^+, \text{YbOH}^{2+}$	3.55	4.79	5.4	3100
铈	$\text{LuCO}_3^+, \text{LuOH}^{2+}$	—	—	0.94	2000

北太平洋的数据引自J.P.赖利和R.切斯特1983年主编的《化学海洋学》第8卷。

1963年F.D.戈德堡等用中子活化分析法测定了南加利福尼亚沿岸的二个水样,水样未经过滤。结果发现4000米层镧系元素的浓度是100米层的4倍。表中所列H.艾尔特费尔德和M.J.格里孚斯的研究结果也是底层浓度高。

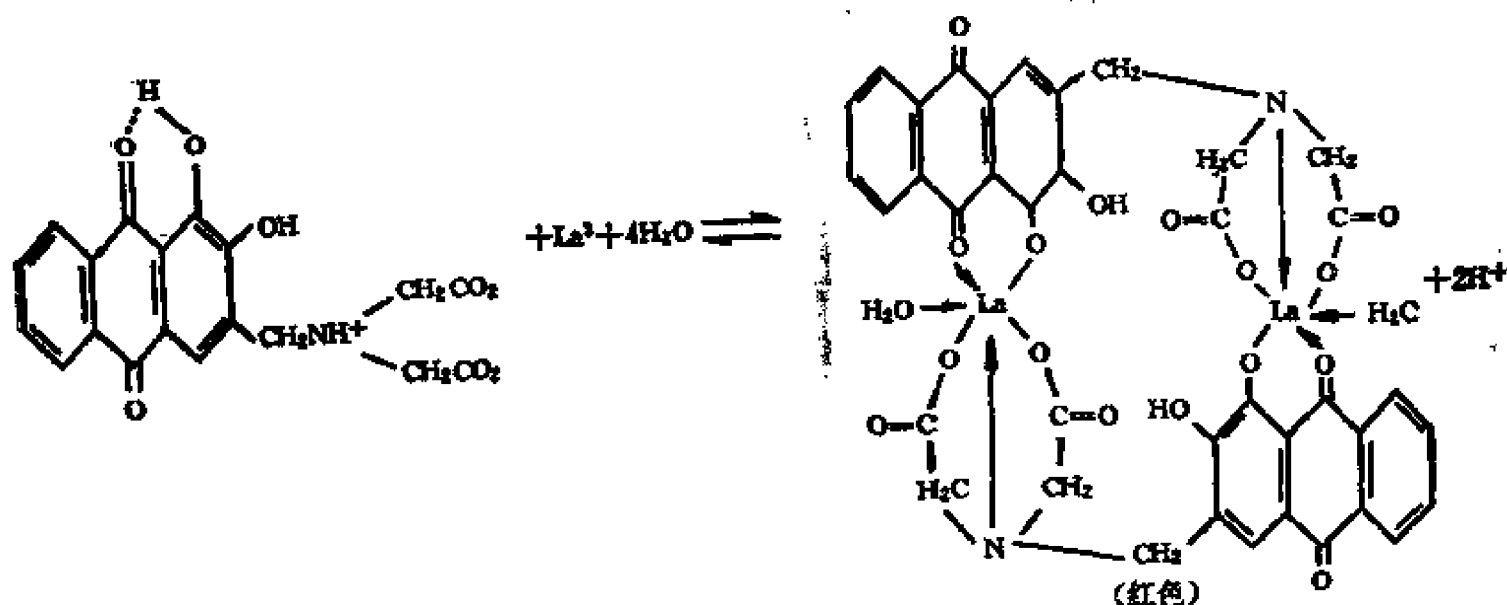
镧-茜素络合酮法 (lanthanum-alizarin complexone method)

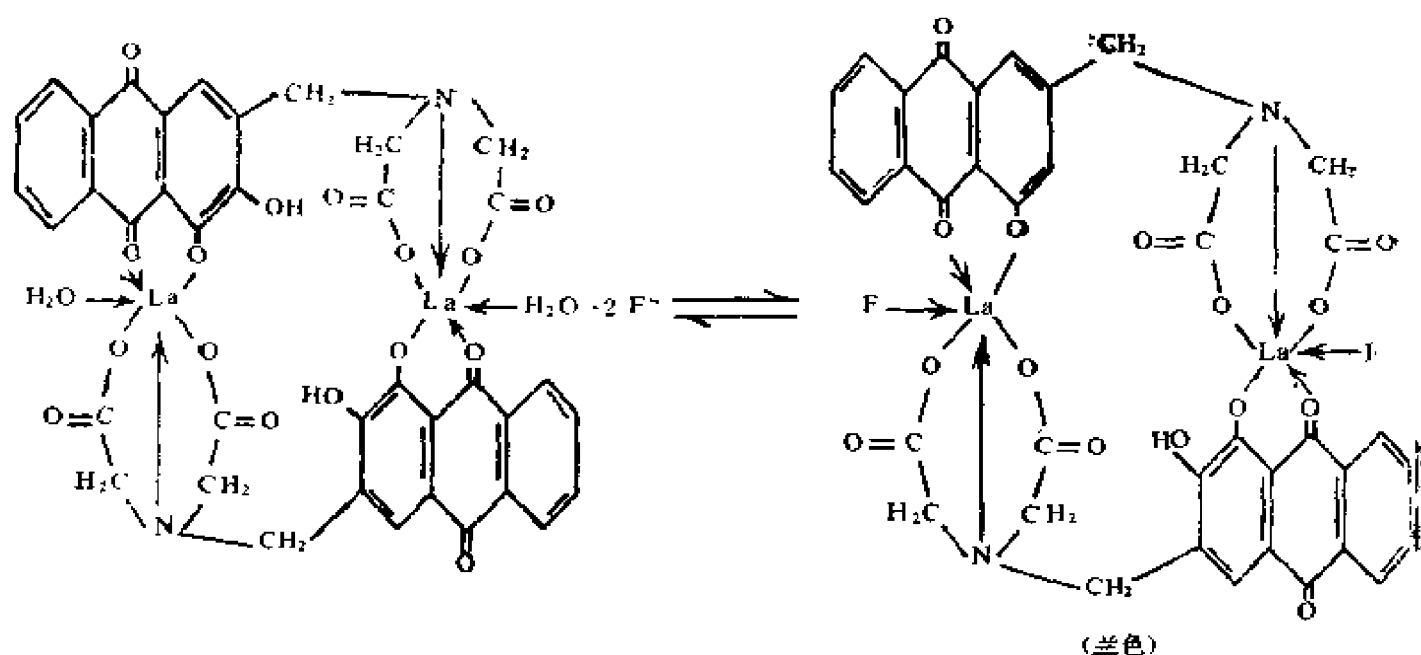
测定氟离子的一种方法。1959年R.贝尔彻等提出,1961年R.格林哈尔希和

J.P.赖利对分法进行改进并用于海水分析。在弱酸条件下海水中氟离子和镧-茜素络合酮反应,生成蓝色三元络合物,反应式如下:

其蓝色强度和 F^- 离子含量成比例,在620纳米波长处,进行光度测定,与标准溶液比较,可以得到海水中 F^- 的含量。该法灵敏度直接受硝酸镧的浓度影响,镧的浓度大于0.0004M,就将产生络合物沉淀。所以应加入丙酮,它既可以使络合物稳定又可以提高灵敏度。

Fe、Ni、Co、Al、Ca、Pb等金属离子也能与 F^- 结合形成稳定度不同的





络合物。干扰F的测定。外海海水中Fe、Cd、Co、Ni、Pb等离子含量很低，远小于F的含量，干扰可以忽略，但是近岸受工业排污影响的海水，干扰元素含量可能较高，遇此情况，水样需进行处理，一般是采用蒸馏法将F变成硅氟酸蒸馏出来，再进行F的测定。

另外测定结果必须进行盐误差校正。

镭 (radium) 一种放射性元素，化学符号Ra，原子序数88，原子量226.0254。镭是一种稀有的放射性元素，在铀矿中发现它的含量为铀的1/3000000。

镭是碱土金属，化学性质与钡十分相似。镭主要在医疗上治疗癌症和制造自动发光涂料，在核技术上用于产生射线的标准源（包括中子源）等。

镭有13个放射性同位素，其中四个是天然的。海水中镭的放射性同位素有： ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{223}Ra 。研究较多的

是 ^{226}Ra ，其次为 ^{228}Ra ，也报道过 ^{223}Ra 的测定。

海水中镭的测定法有氢气法、闪烁计数法和 α 能谱法。

镭在海水中的平均浓度为 0.7×10^{-13} 克/升。加利福尼亚沿岸镭浓度随深度而增加，在赤道太平洋和北太平洋西部也是如此。镭在底层水中的浓度比在表层水中的浓度约增加一倍。

对于上述现象，有人认为，是由于沉积物中母体 ^{230}Th 生成的镭重新溶出，再扩散到上层而造成的。也有人认为， ^{226}Ra 的母体 ^{230}Th 与海水中氢氧化铁共沉淀，然后衰变为 ^{226}Ra ；或者是 ^{226}Ra 在表层水中被颗粒物吸附，沉入海底后重新释放出来。

但有些海域，如地中海，表层水与深层水的 ^{226}Ra 浓度接近一致。科齐认为有两个原因：一是由于地中海的海水交换较快（小于一百年）；二是由底部释放出 ^{226}Ra 的速度较慢。

研究海底附近海水中 ^{226}Ra 的分

布,对推测海水的更新时间 and 垂直方向的涡动扩散系数,都是非常有利的。

^{226}Ra 在海水中的溶存量约只有与母体镭衰变平衡量的10%,但比铀系中 ^{226}Ra 的母体 ^{230}Th 约高一个或二个数量级。这种非平衡是由两个原因引起的:一个是处于铀和镭之间的 ^{230}Th 沉到海底,另一个是 ^{226}Ra 由海底沉积物中重新溶出。

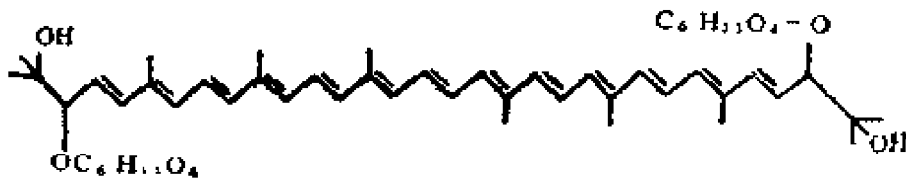
在近岸沉积物中其含量为 1×10^{-5} 微克/克,在深海表层沉积物中其含量可达 4×10^{-5} 微克/克,最高值出现在泥中,高含量 ^{226}Ra 是由 ^{230}Th 产生引起的。在深海沉积物岩心中随深度的变化

由于其浓度很低,难于精确测定。

在表层水中 ^{226}Ra 浓度为 $0.3-190 \times 10^{-3}$ 衰变/分·升($1 \text{ 衰变分}^{-1} \text{ 升}^{-1} = 1.9 \times 10^{-15} \text{ 克/升}$),对于200米海床内采集的大洋水, ^{226}Ra 浓度为 $2-28 \times 10^{-3}$ 衰变/分·升;近海底的大西洋水中比北太平洋含有更多的 ^{226}Ra 。

在Ra的同位素中, ^{226}Ra 较为重要,利用 ^{226}Ra 在铁锰结核壳层中的分布与Co、Ni、Cu、Pb之间的关系,可以研究铁锰结核成因和生长速度。

颤藻黄素 (oscillaxathin)



是没有规律的。

近代沉积的软体动物壳中Ra含量为 $(0.03-2.5) \times 10^{-7}$ 微克/克,在软组织中 ^{226}Ra 的平均含量为 $10^{-7}-10^{-8}$ 微克/克(干重)。

海洋生物能吸收和累积一定量的Ra。据报道,海藻中Ra含量为 $1-12 \times 10^{-14}$ 居里/克;浮游生物为 2×10^{-14} 居里/克;鱼的软组织为 $2-51 \times 10^{-16}$ 居里/克。在鱼类中,底栖的比目鱼中Ra含量最高。软体动物贝壳的Ra含量为 $0.2-1.9 \times 10^{-13}$ 克/克。有意思的是海参中Ra含量有一半是分布在肠内,这对测定环境中镭含量有一定意义。

海水中Ra的溶存形态为 Ra^{2+} 和 RaSO_4 ,推测 Ra^{2+} 处于不饱和状态。

Ra的另一个放射性同位素 ^{228}Ra ,它是 ^{232}Th 的子体,是由沉积物溶于大洋水的。 ^{226}Ra 的行为与 ^{228}Ra 相似,

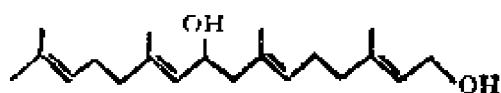
一种脂肪族双鼠李糖苷型类胡萝卜素。最大吸收带568, 528, 494nm(二硫化碳)和552, 514, 483nm(吡啶)。最初发现于蓝藻类的红色颤藻(*Oscillatoria rubescens*)。节旋藻(*Arthrospira sp.*)也有存在。蓝藻特有的一种类胡萝卜素。

藻胶 (phycocolloids) 从海洋红藻、褐藻和绿藻提取的一类特殊多糖类物质的总称,例如琼胶、卡拉胶、海萝胶、叉红藻胶、褐藻胶、紫菜胶、沙菜胶、木糖胶和褐藻糖胶等(见相应词条)。大多数属于聚阴离子类化合物,不溶或仅微溶于有机溶剂;具有亲水性,能于冷水或热水中溶解,生成一定粘度的溶胶,或有一定强度的凝胶。因此在工业上有广泛的用途。

麝香醛素 (eledosin, moshatine) Pys-Pro-Ser-Lys-Asp-Ala-Phe-Ile-Gly-Leu-Met-NH₂,

一种十一肽。一级结构如图式所示。从地中海头足类麝香蛸 (*Eledone moshata*, *E. aldrovandi*) 后部唾液腺中分离得到。具有生理活性。动物试验和临床应用显示强烈的血管扩张和降压作用, 为已知最有效的一种降压物质。体外试验证明能增强人体白血球对葡萄球菌的吞噬活性。在动物体内的生理功能 是作为捕食小动物时的一种麻痹性毒物。

囊链藻醇 (crinitol) 一种直链二萜醇。化学结构为牻牛儿苗基牻牛儿



醇。 $[\alpha]_D^{25} - 3^\circ$ 。从地中海的囊链藻 (*Cystoseira crinita*) 中分离得到。

镱 (ytterbium)

见镧系元素。

镨 (praseodymium)

见镧系元素。

镱 (lutetium, lutecium,

cassiopeium) 见镧系元素。

pE pE的概念是1959年L.G.

赛冷提出的, 它与pH类似。按赛冷的定义, pE为电子活度 a_e 的负对数即

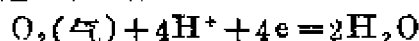
$$pE = -\log a_e$$

pE是体系氧化还原状态的一个量度, 与体系的氧化还原电位 E 的关系是:

$$pE = \left(-\frac{RT}{F} \ln 10 \right)^{-1} E$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。

赛冷假定海水与大气处于平衡, 并把下述电极反应



用于此体系, 得出海水的pE值为12.5。pE值可用于判断海水中元素的价态。

1974年布雷克指出, 海水中pE的实测值从未达到12.5, 后者仅是海水的理论值, 是最高 的上限, 而实际海水的pE值为8.5。

如果按此pE值计算, 则海水中氮应以 N_2 的形式存在, 而不是 NO_3^- , 同时海水中亦可以有 Mn^{2+} 存在。这就阐明了赛冷所不能解释的海水中存在形式的“反常”现象(见存在形式)。

附 录

海水中元素的浓度及存在形式

元素	存在形式	摩尔/升	微克/升
H	H ₂ O	65	1.1×10^3
He	He(气)	1.7×10^{-8}	6.8×10^{-3}
Li	Li ⁺	2.6×10^{-8}	180
Be	BeOH ⁺	6.3×10^{-10}	5.6×10^{-3}
B	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻	4.1×10^{-4}	4440
C	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂	2.3×10^{-3}	2.8×10^4
N	N ₂ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺	1.07×10^{-3}	1.5×10^5
O	H ₂ O, O ₂	55	8.8×10^3
F	F ⁻ , MgF ⁺	6.8×10^{-5}	1.3×10^3
Ne	Ne(气)	7×10^{-9}	1.2×10^{-1}
Na	Na ⁺	4.68×10^{-3}	10.77×10^3
Mg	Mg ²⁺	6.32×10^{-4}	12.9×10^3
Al	Al(OH) ₃	7.4×10^{-9}	2
Si	Si(OH) ₄	7.1×10^{-8}	2×10^3
P	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	2×10^{-6}	80
S	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄	2.82×10^{-3}	9.05×10^3
Cl	Cl ⁻	5.46×10^{-3}	15.8×10^3
Ar	Ar(气)	1.1×10^{-7}	4.3
K	K ⁺	1.02×10^{-3}	3.8×10^3
Ca	Ca ²⁺	1.02×10^{-3}	4.12×10^3

续 表

元素	存在形式	摩尔/升	微克/升
Sc	$\text{Sc}(\text{OH})_3$	1.3×10^{-11}	6×10^{-4}
Ti	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	2×10^{-9}	1
V	H_2VO_4^- , HVO_4^{2-}	5×10^{-9}	2.5
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_4^{2-}	5.7×10^{-9}	0.3
Mn	Mn^{2+} , MnCl^+	3.6×10^{-9}	0.2
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	3.5×10^{-9}	2
Co	Co^{2+}	8×10^{-10}	0.05
Ni	Ni^{2+}	2.8×10^{-9}	1.7
Cu	CuCO_3 , CuOH^+	8×10^{-9}	0.5
Zn	ZnOH^+ , Zn^{2+} , ZnCO_3	7.6×10^{-9}	4.9
Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	4.3×10^{-10}	0.03
Ge	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	6.9×10^{-10}	0.05
As	HASO_4^{2-} , H_2AsO_4^-	5×10^{-9}	3.7
Se	SeO_4^{2-}	2.5×10^{-9}	0.2
Br	Br^-	8.4×10^{-4}	6.7×10^4
Kr	Kr(气)	2.4×10^{-9}	0.2
Rb	Rb^+	1.4×10^{-9}	120
Sr	Sr^{2+}	9.1×10^{-9}	8×10^4
Y	$\text{Y}(\text{OH})_3$	1.6×10^{-11}	1.3×10^{-3}
Zr	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	3.3×10^{-10}	3×10^{-3}
Nb	$\text{Nb}(\text{OH})_5$	1×10^{-10}	1×10^{-3}
Mo	MoO_4^{2-}	1×10^{-7}	10
Tc			
Ru			
Rh			

续 表

元素	存在形式	摩尔/升	微克/升
Pd			
Ag	AgCl_2^-	4×10^{-10}	0.04
Cd	CdCl_2^0	1×10^{-9}	0.1
In	$\text{In}(\text{OH})_3^+$	0.8×10^{-12}	1×10^{-4}
Sn	$\text{SnO}(\text{OH})_2^-$	8.4×10^{-11}	1×10^{-2}
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_3^0$	2×10^{-9}	0.24
Te	HTeO_3^-		
I	IO_3^- , I^-	5×10^{-7}	60
Xe	$\text{Xe}(\text{气})$	3.8×10^{-10}	5×10^{-3}
Cs	Cs^+	3×10^{-9}	0.4
Ba	Ba^{2+}	1.5×10^{-7}	2
La	$\text{La}(\text{OH})_3^0$	2×10^{-11}	3×10^{-4}
Ce	$\text{Ce}(\text{OH})_3^0$	1×10^{-10}	1×10^{-2}
Pr	$\text{Pr}(\text{OH})_3^0$	4×10^{-12}	6×10^{-4}
Nd	$\text{Nd}(\text{OH})_3^0$	1.9×10^{-11}	3×10^{-2}
Pm	$\text{Pm}(\text{OH})_3^0$		
Sm	$\text{Sm}(\text{OH})_3^0$	3×10^{-12}	0.5×10^{-4}
Eu	$\text{Eu}(\text{OH})_3^0$	9×10^{-12}	0.1×10^{-4}
Gd	$\text{Gd}(\text{OH})_3^0$	4×10^{-12}	7×10^{-4}
Tb	$\text{Tb}(\text{OH})_3^0$	9×10^{-12}	1×10^{-4}
Dy	$\text{Dy}(\text{OH})_3^0$	6×10^{-12}	9×10^{-4}
Ho	$\text{Ho}(\text{OH})_3^0$	1×10^{-12}	2×10^{-4}
Er	$\text{Er}(\text{OH})_3^0$	4×10^{-12}	8×10^{-4}
Tm	$\text{Tm}(\text{OH})_3^0$	8×10^{-12}	2×10^{-4}
Yb	$\text{Yb}(\text{OH})_3^0$	5×10^{-12}	8×10^{-4}

续 表

元素	存在形式	摩尔/升	微克/升
Lu	$\text{Lu}(\text{OH})_3$	9×10^{-12}	2×10^{-6}
Hf		4×10^{-11}	7×10^{-5}
Ta		1×10^{-11}	2×10^{-5}
W	WO_4^{2-}	5×10^{-10}	0.1
Re	ReO_4^-	2×10^{-11}	4×10^{-5}
Os			
Ir			
Pt			
Au	AuCl_4^-	2×10^{-11}	4×10^{-5}
Hg	HgCl_2 、 HgCl_4^{2-}	1.5×10^{-10}	3×10^{-5}
Tl	Tl^+	5×10^{-11}	1×10^{-5}
Pb	PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	2×10^{-10}	3×10^{-5}
Bi	BiO^+ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$	1×10^{-10}	2×10^{-5}
Po	PoO_4^{3-} 、 $\text{PoO}(\text{OH})_2^{2-}$ (?)		
At			
Rn	$\text{Rn}(\text{气})$	2.7×10^{-21}	6×10^{-12}
Fr			
Ra	Ra^{2+}	3×10^{-10}	7×10^{-5}
Ac			
Th	$\text{Th}(\text{OH})_4$	4×10^{-12}	1×10^{-5}
Pa		2×10^{-10}	5×10^{-5}
U	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$	1.4×10^{-9}	3.2

不同盐度海水中主要离子的浓度 (克/千克)

盐度	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Sr ⁺⁺	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	F ⁻	HCO ₃
5	1.539	0.185	0.058	0.057	0.001	0.001	2.763	0.387	0.010	0.0002	0.020
10	3.078	0.370	0.113	0.114	0.002	0.001	5.527	0.775	0.019	0.0004	0.041
15	4.617	0.555	0.177	0.171	0.003	0.002	8.295	1.162	0.029	0.0005	0.061
20	6.156	0.739	0.235	0.228	0.006	0.003	11.054	1.550	0.038	0.0007	0.081
25	7.695	0.924	0.294	0.285	0.006	0.003	13.817	1.937	0.048	0.0009	0.101
30	9.234	1.109	0.353	0.342	0.007	0.004	16.581	2.325	0.058	0.0011	0.122
31	9.542	1.146	0.365	0.353	0.007	0.004	17.133	2.402	0.059	0.0011	0.126
32	9.850	1.183	0.377	0.365	0.007	0.004	17.685	2.480	0.062	0.0012	0.130
33	10.157	1.220	0.388	0.376	0.007	0.004	18.239	2.557	0.063	0.0012	0.134
34	10.465	1.257	0.400	0.388	0.008	0.004	18.791	2.635	0.065	0.0012	0.137
35	10.773	1.294	0.412	0.399	0.008	0.004	19.344	2.712	0.067	0.0013	0.142
36	11.081	1.331	0.424	0.410	0.008	0.005	19.897	2.789	0.069	0.0013	0.146
37	11.389	1.368	0.435	0.422	0.008	0.005	20.449	2.867	0.071	0.0013	0.150
38	11.698	1.405	0.447	0.433	0.009	0.005	21.002	2.944	0.073	0.0014	0.154
39	12.004	1.442	0.459	0.445	0.009	0.005	21.555	3.022	0.075	0.0014	0.158
40	12.312	1.479	0.471	0.456	0.009	0.005	22.107	3.099	0.077	0.0015	0.162
41	12.620	1.516	0.482	0.467	0.009	0.005	22.660	3.177	0.079	0.0015	0.166
42	12.928	1.553	0.494	0.479	0.009	0.005	23.213	3.254	0.081	0.0015	0.170

英文索引

A

- absolute salinity 228
- absorption coefficient 133
- absorption dose 133
- acanthasterol 280
- accident error 368
- accuracy 287
- acid 430
- acid-base titrimetry 430
- acrylic acid 64
- actinocerythrin 212
- actinium series 395
- actinoid elements 395
- activation 189
- activation overpotential 190
- active-passive cell 190
- activity 191
- activity coefficient 191
- activity scale 191
- additivity of ionic volume 345
- adenine 420
- adenochrome 419
- adenosine triphosphate 419
- adiabatic process 229
- admiralty brass 255
- adsorbent 134
- adsorbing colloid flotation technique 133
- adsorption 133
- adsorption indicator 134
- adsorption isotherm 134
- agar 378
- agarobiose 378
- agarose 378
- agelastine 420
- air 149
- air blowing out process 149
- air-sea interface 257
- air slaking 445
- akerlöf-thomas's rule 142
- α -alanine 54
- alarm pheromone 134
- aldrin 67
- alginic acid 428
- alkali metals 431
- alkaline-earth element 431
- alkalinity 431
- alkalinity coefficient 431
- alternativ current polarography 87
- aluminum, aluminium 363
- amalgam 126
- ambient air/sea interfacial film 150
- ambrein 59
- American convention 193
- amination 333
- amino acid 318
- aminocarboxylic chelate 320
- 3-amino-2-hydroxypropanesulfonic acid 318
- amino sugar 320
- ammonification 318

- ammonium nitrogen 363
- ammonium pyrrolidine
 - dithiocarbamate 132
- amperometric titration 70
- amphoteric ion exchanger 127
- amuresterol 112
- anabaseine 402
- anaerobic corrosion 98
- anatoxin-a 183
- anemotoxin 283
- anhydrite 16
- anode 114
- anodic coating 118
- anodic corrosion efficiency 118
- anodic protection 117
- anodic stripping voltammetry 117
- anoxic water 328
- anserine 400
- antelso-acid 43
- anthropogenic organosulphur 9
- anti-adsorption membrane
 - of electrode 68
- anti-adsorption physically
 - coated mercury film
 - electrode 116
- anti-fouling paint 116
- antimony 393
- antirust paints 117
- antiscate 117
- aphanizophyll 92
- aplysiatoxin 257
- aplysin 257
- aplysin-20 258
- aplysinol 258
- aplysiopurpurin 258
- aplysterol 296
- apparent degree of electro-
 - lytic dissociation 157
- apparent equilibrium
 - constant 157
- apparent equivalent compres-
 - sibility 157
- apparent equivalent volume
 - of electrolyte 73
- apparent molar volume of
 - electrolyte 73
- apparent oxygen utilization 158
- arcamine 362
- arginine 429
- argon 328
- aromatic hydrocarbon 128
- aromatization 127
- Arrhenius theory 141
- arsenic 303
- arsenomolybdenum blue
 - method 304
- arthropodin 57
- artificial sea water 9
- artificial radioactivity 7
- artificial radioactive isotope 7
- aspartic acid 15
- β -aspartylglycine 14
- associated electrolyte solu-
 - tion 401
- association molecule 401
- astaxanthin 213
- asterone 280
- asterosaponin 279
- asymmetry potential 26
- Athias, William Ringrose
 - Gelston 141
- atom 304
- atomgewichtssilber 306
- atomic absorption spectrop-
 - hotometry 304
- atomic absorption spectrophoto-
 - metry combined with co-
 - ncentration on chelating
 - resin 455
- atomic absorption spectro-

photometry combined with
solvent extraction 405
atomic energy 306
atomic fluorescence spectro-
metry 305
atomic nucleus 305
atomic number 304
atomic weight 306

B

background concentration 157
back titration method 134
bacterial corrosion 187
bacteriostatic agents 130
Balard process 46
barium 217
barium sulphate gravimetric
method 387
base 430
Beaume' Concentration 147
Bandschneider-Robison
method 57
benzidine method 381
berovin 82
beryllium 317
beryllium-10 317
biacetylmonoxime method 7
bioassay 81
bio-chemical oxygen demand,
BOD 76
biofouling corrosion 77
biogenic element 81
biointer mediate elements 78
biolimiting elements 78
biological half-life 76
biological oxidation 80
biological purification 77
bioluminescence 77
biosynthesis 77

atmosphere 11
astrinine 86
autocatalysis 107
auto-purification ability of
sea water 244
average deviation 51
Avogadro's Law 92
axisonitrile 12

biotest 80
biotin 80
biotoxin 80
biounlimiting elements 78
bismuth 309
bittern 163
bittern evaporation path
diagram 163
Bjerrum ion-association
theory 58
blank test 149
blowing-out method 132
bond energy 416
borate alkalinity 414
boron 413
Boyle, Robert 147
Boyle's Law 147
brassicasterol 353
brevetoxin 400
british pH scale 164
bromine 408
bromine from bitterns 163
bromine from seawater 253
Bronsted acid 58
Brucjewicz method 201
Brunauer-Emmett-Teller
equation 33
Bronsted-Guggenheim equa-
tion 58

Brønsted-Guggenheim theory 58
 bubble microtome 39
 Buch kurt karl wilhelm
 Buch's first apparent ionization constant of carbonic acid 59

buffer capacity 401
 buffered solution 402
 Bulletin of the Society of
 Sea Water Science, Japan 23
 Bunsen's coefficient 89

C

cadmium 448
 cadmium-copper reduction
 method 449
 caesium 365
 calcareous scale 57
 calcitonin 187
 calcium 218
 calibration of blank 150
 calomel electrode 54
 caloxanthin 229
 campesterol 353
 carbon-14 432
 carbonate alkalinity 434
 carbonate system 434
 carbon cycle 433
 carbon disulphide 8
 carbon dioxide system 5
 carbon monoxide 1
 carbon-nitrogen-phosphorus-
 oxygen ratio 432
 carbon tetrachloride 75
 carnallite 101
 carnosine 107
 β -carotene 204
 ϵ , ϵ -carotene 204
 carotenoid 194
 carrageenan 59
 carrier 289
 catalysis 415
 catalyst 414
 catalytic colorimetry 414

catalytic current 415
 catalytic poison 415
 catalytic reaction 415
 cathode 118
 cathode ray polarography 119
 cathodic coating 119
 cathodic protection 118
 cathodic protection efficiency 119
 caulerpicin 446
 caulerpin 445
 caulerpol 446
 cavitation damage 150
 cellulose acetate membrane 446
 cephalosporin p, 47
 cephalosporin c 47
 cephalotoxin 341
 cerium 308
 cerium-144 308
 cesium-137 365
 cesium unit 366
 cetol 456
 chain reaction 395
 charging current 87
 Charles' law 209
 chelate 453
 chelating resin separation
 method 454
 chelatometric titration 228
 chemical adsorption 41
 chemical analysis 40

- chemical bond 42
 chemical communication in
 biological system 78
 chemical corrosion 42
 chemical equilibrium 41
 chemical model for sea
 water 244
 chemical oceanography 41
 «chemical oceanography» 41
 chemical oxygen demand,
 COD 42
 chemical potential 41
 chemical resources of
 sea water 237
 «chemistry of ocean» 266
 chemistry of oceanic water 263
 chemistry of sea water 235
 chemistry of sea water 235
 resources 248
 chemiluminescent analysis 41
 chitin 62
 chlordane 398
 chlorellin 372
 chlorine 398
 chlorine-equivalent of
 chlorinity 399
 chlorinity 398
 chlorinity ratio 399
 chlorins 4
 chlorophyll a 61
 chlorophyll b 61
 chlorophyll c 61
 chlorophyll d 62
 cholesterol 226
 chondrine 170
 chondroitin sulphate 387
 chorosity 399
 chromate titration 365
 chromatogram 109
 chromatography 109
 chromium 364
 chrysene 353
 ciguatera toxin 91
 circular paper chromatogra-
 phy 134.2
 citrulline 82
 clinoptilolite method 362
 clionasterol 191
 closed system 201
 coagulant 451
 coagulation 430
 coastal environment 147
 cobalt 309
 cobalt-60 309
 codisterol 166
 coefficient of molecular
 diffusion 33
 coefficient of variation 150
 cold atomic vapour fluorim-
 etry 123
 cold vapour atom absorption
 method 123
 colligative properties 183
 colloid 333
 colloidal chemistry 333
 colloidal particle 334
 colloidal solution 333
 colloidal state 333
 colorimetry 21
 color of sea water 26
 combined amino acid 223
 combined gravimetric-potent-
 iometric procedure 224
 Committee on Peaceful Uses
 of sea-Bed and Ocean Floor
 beyond National Jurisdic-
 tion 177
 common ion effect 105
 common salt 215
 common salt from sea water

- by solar evaporation 17
- compensation depth of CaCO_3 434
- compensation depth of oxygen 326
- complex 228
- complexing agent 228
- complexing capacity of natural water 15
- complexing ion 228
- component 185
- composite hydrous oxides with titanium Based 216
- composite membrane 330
- composition 186
- compressibility 97
- concentration 187
- concentration ionic product of water 28
- concentration polarization 188
- conchyolin 25
- condensation polymer 443
- condensation reaction 443
- conductimetric titration 67
- conductivity 67
- conductivity of sea water 238
- conductivity of standard potassium chloride solution 208
- conductivity ratio of seawater 214
- confidence limits 414
- conservative constituent 226
- constancy of composition 186
- contact corrosion 355
- contact potential 355
- contamination of water sample 29
- continewt-sea interface 256
- continuum model 130
- corrosion control 426
- controlled potential electrolysis 354
- conventional activity scale of pH 184
- cooper 363
- coordination bond 294
- coordination chemistry 292
- coordination compound 292
- coordination number 294
- Copenhagen standard seawater 303
- copper-copper sulfate electrode 363
- coprecipitation 93
- coprecipitation method 93
- coprostanol 377
- corrosion accelerator 226
- corrosion cell 424
- corrosion environment 425
- corrosion fatigue 425
- corrosion forms 424
- corrosion in marine atmosphere 260
- corrosion in sea mud 256
- corrosion in seawater 255
- corrosion in splash zone 13
- corrosion in tidal zone 444
- corrosion potential 424
- corrosion product 424
- corrosion rate 426
- corrosion reaction 423
- corrosion tests 425
- cosmic ray 87
- coulombic hydration 122
- coulometry 122
- council on Environmental Quality, CEQ 76
- counter ions 44
- covalent bond 93
- Cox-McCartney-culkin equation

of state for seawater 90
 crassin acetate 75
 creatine 108
 crevice corrosion 420
 erinitol 462
 erinosterol 256
 critical food 307
 critical group 306
 critical nuclide 307
 critical organ 307

critical pitting potential 214
 crocoxanthin 374
 cross square rule 87
 crustecdysone 163
 cycle 403
 cypridina luciferase 282
 cypridina luciferin 281
 cysteine 50
 cystine 334

D

dactylone 390
 daughter nucleus 13
 daughter nuclide 13
 Davies equation 456
 deaeration method for corrosion control 369
 Debye-Falkenhagen effect of conductance 67
 Debye-Hückel theory 450
 decarboxylation 370
 decay constant 287
 decay 286
 decay efficiency 286
 Declaration on the Human Environment, DHE 8
 decomposition of carnalite-phase diagram 161
 decomposition voltage 36
 deep sea environment 339
 deequilibrium law of marine natural radionuclide 263
 degassing 368
 degradation 187
 degreasing 369
 degree of association 401
 degree of dispersion 36
 degree of electrolytic dissociation 72

degree of freedom 139
 degree of mineralization 169
 degree of saturation for gas 38
 dehydroabiatic acid 369
 Deniges-Atkins method 450
 denitrification 370
 density 340
 density in situ 163
 2-deoxycrustecdysone 53
 deposit corrosion 141
 deposition potential of ion 345
 derived working limit, DWL 357
 derusting 229
 desalination 369
 desalination by natural freezing 167
 desalination of sea water 249
 desmosterol 53
 detection limit 354
 determination of ammonia using gas-sensing electrode 40
 determination of sulphate ion by cation exchange resin 118
 determination of total cation by ion exchange 344
 development 336

- dezincification 369
 diadinoxanthin 358
 diatoxanthin 360
 dibromophakellin 6
 dichlorodiphenyl trichloroeth-
 ane 422
 dieldrin 140
 dielectric constant 36
 difference method 193
 differential aeration cell 337
 diffusion 95
 diffusion coefficient 96
 diffusion current 95
 diffusion current equation 96
 diffusion potential 95
 dihydrate of gypsum 3
 dilution effect 400
 dilution heat 400
 dimethyl disulphide 3
 dimethyl- β -propiethetin 3
 dimethyl sulphide 14
 dimethyl sulphoxide 3
 dinosterol 65
 dinoxanthin 65
 direct current polarography 163
 direct refrigerant freezing
 process 163
 direct titration 166
 disperse phase 36
 dispersing medium 36
 dispersion system 38
 diphenyl ether 4
 4,7-diphenyl-1,10-phenanthro-
 line method 3
 displacement development 188
 dissolution 408
 dissolved carbon dioxide 407
 dissolved organic carbon 408
 dissolved organic nitrogen 406
 dissolved organic phosphorus 407
 dissolved transport index 407
 distillation 412
 distorted hydrogen bond
 model 151
 distribution coefficient 35
 distribution law 35
 di-terpenoid 8
 Dittmar's law 132
 Dittmar, William 131
 domoic acid 170
 Donnan equilibrium 287
 Dow blowingout process 377
 Dow process 377
 drainage method 357
 dropping mercury electrode 421
 dry combustion method 11
 drying agent 11
 dual purpose desalting plant 45
 dynamic membrane 89
 dysprosium 456

E

- earth-resistance 355
 earth resources technology
 satellites, ERTS 90
 echinochrome A 280
 echinenone 281
 echinoside 382
 ectocarpene 25
 effective concentration 101
 effective surface charge 101
 effective ionic strength 101
 effective ionic strength princi-
 ple 101
 efflorescence 40
 eisenin 307

- electroactive ion 70
- electroanalytical method 65
- electrochemical corrosion 66
- electrochemical overpotential 66
- electrochemical polarization 66
- electrochemical working 65
- electrochemistry 65
- electrodeionization 72
- electrode potential 67
- electrode potential sign convention 68
- electrode processes 68
- electrodialysis 71
- electrodialysis—reverse osmosis method 71
- electro—double layer 44
- electrogravimetric analysis 70
- electrokinetic phenomena 68
- electrolyte 72
- electrolyte solution 73
- electrolytic analysis 72
- electrolytic cell 72
- electrolytic cleaning 73
- electromotive force 66
- electromotive series 66
- electronegativity 67
- electroosmosis 70
- electrophoresis 67
- electrophoretic force 67
- electrophoretic paint 67
- electroplating 73
- electropolishing 72
- electrostatic painting 429
- electrostriction 73
- element 16
- element indicator of oxidation state 325
- eledosin 461
- eintion method 188
- endothermic reaction 134
- energy of activation 190
- enthalpy 350
- entropy 445
- environment 160
- environmental analysis 160
- environmental chemistry 160
- environmental monitoring 162
- Environmental Protection Agency, EPA 183
- environmental remote 162
- environmental science 161
- environmental capacity 161
- enzymatic reaction 429
- enzyme 453
- epimerization 192
- equation for solubility of oxygen 326
- equation of state for ideal gases 351
- equation of state for non-ideal gases 148
- equation of state for seawater 244
- equilibrium concepts in natural water system 15
- equilibrium constant 52
- equinatoxin 392
- equivalence point 39
- equivalent weight 102
- erbium 363
- ergosterol 124
- erosion 226
- error 196
- estuary chemistry 144
- estuarine chemistry 144
- estuarine environment 145
- eunicein 279
- europa convention 212
- euro pium 363
- evans diagram 291

evolution of sea water 245
 excess functions 94
 excess helium 94
 excess volatiles 94

exclusion chromatography 358
 extensive properties 9
 extinction coefficient 229

F

Fajans method 143
 Faraday's law 144
 fatty acid 334
 ferric hydroxide coprecipitation-diphenylcarbazide 220
 ferric hydroxide coprecipitation-silver diethyldithiocarbamate spectrophotometry 220
 first law of thermodynamics 300
 Fick first law 352
 film pressure 442
 filtrate 408
 filtration 94
 fingerprinting method of oil residues 58
 fishery watershed 340
 fission 383
 fissionable material 385
 fissionable track method 385
 fission products 384
 flame photometry 14
 Flade potential 84
 floridean starch 114
 fluoranthene 352
 fluorescence analysis 197
 fluorine 222
 flushing time 88
 flux 337

foam separation techniques 148
 food chain 215
 Forchhammer Johy Georg, J. G 426
 formation heat of ion 344
 fouling 85
 Frank-wen's model of hydration for ion 83
 free amino acid 374
 free energy 106
 free energy of formation 75
 free ion 107
 freezing process 123
 fretting corrosion 451
 Freundlich isotherm 84
 frontal method 140
 fructose 172
 fucoidin 428
 fucoserraten 172
 fucosterol 427
 fucoxanthin 447
 fugacity 370
 fugacity coefficient 370
 fungisterol 295
 funnel sampling method 423
 funoran 282
 furcellaran 13
 fusion 430

G

gadolinium 108
 galactose 49

gallium 438
 galvanic anode method 329

galvanic cell 306
 galvanic corrosion 306
 galvanic series in seawater 232
 gamone 87
 gas analysis 37
 gas chromatography 39
 gas chromatography-mass spectrography 39
 gas exchange 37
 gas hydrate process 26
 gas sensing electrode 39
 gas solubility 38
 gelbstoff 353
 generality of marine chemistry 266
 germanium 416
 glauher's salt 92
 glucosamine 379
 glucose 380
 glutamic acid 136
 glutathione 138
 glyceryltaurine 55

glycine 55
 glycollic acid 341
 glycoprotein 452
 gold 177
 gold from sea water 252
 gonarine 13
 gorgosterol 309
 gouy layer 57
 gradient elution 354
 gram-equivalent weight 126
 Gran's graphical method 290
 gravimetric analysis 224
 gravimetric determination of salinity 224
 greenhouse effect 375
 Griess-Ilasvay method 299
 Gripenberg method 299
 gross errors 94
 group of experts on the scientific aspects of marine pollution 276
 gypsum 58

H

half life 50
 hafnium 364
 half wave potential 49
 halide 131
 halitoxin 282
 halogens 131
 halohydrocarbon 131
 hanging mercury electrode 361
 Hansson pH-scale 47
 hart detergent 388
 hard sedle 389
 hard water 388
 Harned's rule 212
 Harned's rule coefficients 212
 Harvey Hildebrand Wolf 212

Hastelloy 213
 heat content 302
 heat effect 302
 heat of evaporation 410
 heat of formation 76
 heat quantity 303
 heat of solution 408
 heavy water 223
 helium 321
 hemihydrate of gypsum 49
 Henry's law 122
 heptachlor 7
 Hess law 341
 hexachlorobenzene 14
 hexachloro-cyclohexane 14

higher alcohol 285
 high molecular weight
 organic matter 284
 high speed liquid chromatography 285
 high temperature electroanalysis 285
 histidine 186
 holothurin 259
 holotoxin 258
 holmium 216
 homogeneous precipitation
 method 130
 homotaurine 284
 hopane 182
 hot brines of the Red sea 114
 humic matter in marine
 sediment 270
 humification 426
 hump 204
 hydrated ion 26
 hydrate of gas 36
 hydration equilibrium constant of carbon dioxide 5
 hydration number 25

hydration of ion 345
 hydride generation techniques 219
 hydrocarbons 220
 hydrochemistry 25
 hydrogen bond 221
 hydrogen bond mechanism 221
 hydrogen embrittlement 220
 hydrogen ion exponent 221
 hydrogen sulfide 385
 hydrogen wave 220
 hydrographic tables 25
 hydrolysis 32
 hydrophobic bond 404
 hydrophobic colloid 404
 hydrophobic compound 403
 hydrophobic hydration 404
 hydroquinone electrode 222
 hydrosphere 31
 hydrous oxide of titanium 26
 hydroxo complexes 341
 hypnean 121
 hypobromite oxidation method 89
 hypochlorite oxidation
 method 88

ice point 88
 ichthyohemotoxin 182
 ichthyotoxin 182
 ideal gases 350
 ideal solution 351
 IG-MEL process 183
 Ilkovic constant 19
 Ilkovic equation 19
 impingement attack 87
 impressed current method 82
 index of biological activity 79
 index species 211

indicator 210
 indicator electrode 210
 indirect titrimetric determination of sulphate ion 124
 indium 364
 indophenol blue method 132
 induced radioactivity 196
 induced radioactive nuclide 196
 industrial effect 11
 inert electrode 376
 inert gas 376
 infinite dilution activity

- scale 16
 infrared absorption spectroscopy 113
 inhibitor 130
 inhibitor efficiency 403
 inositol 108
 instrumental analysis 81
 intensive properties 373
 intercrystalline corrosion 391
 interface 213
 interface chemistry of
 ocean 276
 interference current 11
 Inter-Governmental maritime
 consultative organization,
 IMCO 201
 Intergovernmental Oceanographic
 commission, IOC 202
 intermolecular force 33
 internal energy 25
 International Atomic Energy
 Agency, IAEA 173
 International Decade of
 Ocean Exploration IDOE 173
 international equation of state
 for seawater at atmosphere 1
 international equation of state
 for seawater at high
 pressure 173
 International Commission on
 Radiological Protection,
 ICRP 174
 intertidal zone environment 443
 inverse stripping voltammetry 43
 iodine 412
 iodometric method for estimation
 of bromide 413
 ion 342
 ion-association theory 347
 ion atmosphere 345
 ion exchange membrane 344
 ion exchange separation method 344
 ion exchanger 344
 ion floatation 346
 ionic bond 348
 ionic compound 342
 ionic medium activity scale 344
 ionic medium method 342
 ionic radius 342
 ionic strength 347
 ionic strength principle 347
 ion interattraction theory 342
 ion mobility 346
 ion pair 344
 ion-water interactions 342
 iridophycin 367
 iron 316
 iron-55 316
 irreversible process 20
 irreversible reaction 20
 irreversible wave 20
 ishibashi masayoshi 58
 iso-acid 116
 isobaric process 392
 isochoric process 392
 9-isocyanopupukeanane 115
 isoelectric point 392
 28-isofucosterol 116
 isoionic point 392
 isolated system 403
 isoleucine 115
 isomeric nuclide 104
 isomeric transition 104
 isomytiloxanthin 115
 isoprenoid 193
 isoprenoid, ketone 194
 isotope 102

isothermal compressibility 392
 isothermal process 322
 isotope dilution method 104
 isotope effect 104
 isotope exchange reaction 103
 isotope oceanography 104

isotope separation coefficient 103
 isotope carrier 104
 isotope fractionate 103
 itai-ita disease 213

J

Jacobsen Jacob p. 409
 James equation 417
 Janacke diagram 165
 Joint Panel on Oceanographic

Tables and Standards,
 JPOTS 271
 Jones-Dole's equation 379

K

kainic acid 230
 kalium-40 310
 kelp 283
 kerogen 146
 kinetic model for the chemical composition of seawater 235

kitol 456
 kjeldahl method 351
 knudsen martin 126
 knudsen's tables 127
 kohlrusch's law of independent migration of ion 225
 krypton 367

L

labeled compound 204
 laminaribiose 279
 laminine 279
 laminitol 279
 langmuir isotherm 408
 lanthanides 458
 lanthanum 458
 lanthanum-alizarin complexone method 459
 laser-fluorescence method 451
 Lavoisier Antoine Laurent 167
 Law of Lambert-Beer 287
 law of partial pressures 34
 law of radioactive decay 155
 leaching 121

lead 315
 lead-210 316
 Le chatelier principle 361
 leucine 192
 leucosin 178
 Lewis acid 87
 L-fucose 176
 ligand 292
 ligand exchange chromatography 294
 lignin 17
 lignin sulfonate 17
 limiting current 167
 linear scan polarography 185
 lindane 166

lipid 194
lipid in sediment 120
liquid chromatography 338
liquid junction potential 338
liquid seaweed extracts 338
living organic carbon 190
laminaran 427
lobosterol 127
loroxanthin 371
low molecular weight halogenated hydrocarbon 135

L-rhamnose 415
Lumogallion method 60
lutein 61
lutetium 462
lyman first apparent ionization constant of carbonic acid 294
lyophilic sol 192
lyophobic sol 445
lysine 383
lysocline 405

M

macinnos convention 124
maculotoxin 412
magnesium 438
magnesium chloride 389
magnesium from seawater 254
magnesium sulphate 388
major element 48
making brine 181
malyngic acid 16
man and biosphere programme, MAB 7
manganese 416
mannan 55
mannitol 55
mannitol direct titration method 55
mannose 58
Marceot's principle 12
marine artificial radioactivity 260
marine biomedicine 276
marine chemistry 264
marine chemistry 265
marine chemistry 265
marine chemistry 265
marine corrosion 276

marine environment 274
marine environmental law of the people's Republic of china 24
marine natural halogenated organics 262
marine natural hydrocarbon 262
marine natural product; chemical and biological perspectives 261
marine natural radioactive nuclide 262
marine nature conservation area 230
marine nature products chemistry 261
marine organic chemistry 268
marine organic chemistry 268
marine organic sulphure 269
marine pharmacology 276
marine physical chemistry 275
marine pollution 276
marine radioactivity 272
marine radiochemistry 271
marine radiochronology 272
marine water quality stand-

- ard 232
 masking 356
 Mass number 184
 mass action law 184
 massive analysis of organics 99
 Masson equation 12
 master variables 49
 METH method 143
 Melver hypothesis 125
 medium lethal concentration 50
 mean activity coefficient 51
 mean apparent equivalent compressibility 51
 mean apparent equivalent volume 51
 mean apparent molar volume 51
 mean-ion activity coefficient 51
 mechanism of reactions 43
 medium tolerance limit 212
 membrane potential 442
 metabolism 408
 metal corrosion 178
 metal indicator 177
 medium tolerance limit, MIL 212
 melanin 390
 mercaptan 388
 mercenene 391
 mercury 126
 mercury cathode electrolysis method 126
 methane 63
 methanolic KOH digestion and extraction 220
 methionine 373
 methionine sulfoxide 374
 method of pH control 355
 method of POC analysis 437
 method of TOC analysis 198
 methods of seawater analysis 235
 methy blue method 62
 24-methylene cholesterol 62
 methyl iodide 64
 methyl orange 64
 Michaelis-Menten equation 89
 micro analysis 418
 microfluorometric method to measure ammonium 418
 microlayer enrichment 418
 migrating current 105
 millipore filter 418
 minamato disease 29
 mineralization 468
 minimum energy for desalting sea water 250
 mixed membrane of cellulose acetates 446
 mixture model 339
 models for gas exchange 37
 Mohr-Kundsen method 294
 molality 225
 molar fraction 445
 molarity 135
 mole 445
 molecular association 34
 molecular sieve 33
 5 Å molecular sieve method 34
 molecule 33
 molybdenum 310
 Monel alloy 410
 monofluoro-trichloromethane 10
 monosaccharide 156
 monophase system 156
 mother nucleus 75
 multieffect multistage flash distillation process 112
 multieffect vacuum distillation process 112
 multifidene 12
 multipurpose use of bittern 163

multipurpose use of sea water 251
 multistage flash distillation process 110
 Murphy-Riley method 448

N

n-alkanoic alcohol 53
 naphthene-aromatic hydrocarbon 159
 natural radioactivity 15
 natural radioisotope 16
 natural water 15
 NBS pH scale 204
 neodymium 181
 neon 138
 nereistoxin 121
 Nernst equation 336
 Nessler method 168
 neutralization 24
 neutralization method 25
 neutron 23
 neutron activation analysis 23
 neutron source 24
 new definition of chlorinity 105
 Niccoli process 83
 Niccoli salt 83
 nickel 449
 niobium 318
 nitrate nitrogen 389
 nitrification 389
 nitrite nitrogen 93
 nitrogen 395
 nitrogen cycle 397
 nitrogen fixation 174

muramic acid 227
 murexine 214
 dissolution
 mytiloxanthin 214
 myxoxanthophyll 412

nitrogen gas 396
 nitroso method 93
 nitrous oxide 1
 N-methylmethionine sulfoxide 64
 non-conservative constituent 171
 non-conservative nutrients 171
 non-corrosive design 171
 non-reactive gases 117
 non-specific adsorption 171
 normal alkane 52
 normal alkene 53
 normality 102
 normal solution 209
 normal solution of hydrochloric acid 291
 nuclear magnetic resonance spectroscopy 298
 nuclear oceanology 296
 nuclear reaction 296
 nucleic acid 297
 nucleophile substitution reaction 191
 nucleopore filter 296
 nuclide 297
 nutrients 352

O

oceanic environment 82
 octopamine 341

octopine 341
 office of water research and

technolog 29
 oil fence 134
 oil spills 230
 oleic acid 146
 ommochrome 361
 Onsager limiting equation
 for conductance 172
 open system 339
 operational definition of
 measured pH 184
 o-phthalaldehyde 136
 organic analysis of seawater 241
 organic analysis of sediment 120
 organic carbon 100
 organic coating layer 100
 organic composition of seawater 241
 organic matter in seawater 241
 organic pesticide 99
 organic pollutant in sea 268

organic promoter 100
 organism accumulation method 81
 organo-metallic interaction 100
 oscillaxathin 461
 osmosis 339
 osmotic coefficient 340
 osmotic pressure 340
 overpotential 379
 over protection 94
 oxidation 323
 oxidation number 325
 oxidation state diagram 324
 oxidative nutrients 325
 oxides 325
 oxidizing agent 325
 oxine 342
 oxoreinol 326
 oxygen 321
 oxygen cycle 327
 oxygen minimum region 327
 oxygen wave 326

P

pahutoxin 448
 paint 229
 painting for marine construction 274
 palytoxin 121
 paolin 418
 paper chromatography 140
 paralytic shellfish poisoning 348
 parent nuclide 75
 partial molar volume 371
 performance ratio 329
 peridinin 110
 periodic law of elements 16
 periodic table of elements 16
 perylene 128

petalonine 392
 pettersson sven otto 184
 phaeophycean tannins 427
 phase 209
 phase diagram 209
 phase rule 209
 phenanthrene 352
 phenol 357
 phenol-hypochlorite method 164
 phenolphthalein 358
 phenol-sulphuric acid
 method 164
 phenomenon of whittings 82
 phenylalanine 164
 pH glass electrode 201

- pH indicator 210
parker effect 176
Park-Oliphant-Freund
method 176
partial equivalent conductance
of electrolyte in seawater 232
partial molar volume 371
partial molar volume of ele-
ctrolyte 73
partial molar volume of ion 346
partial pressure of carbon
dioxide 3
particulate organic matter 436
particulate saccharide 437
partition chromatography 35
passivation curve 217
passivation of metal 178
patina 364
PE 482
pelagic tar 27
pentachlorophenol 19
peramylon 408
percent by weight 224
performane ration 329
pH method 143
phosphate 457
phosphating 456
phosphomolybdenum blue 457
phosphorus 456
phosphorus cycle 457
photochemical oxidation
method 101
photochemical reaction 101
photosensitization 102
phthalate 136
phthalate buffer solution 136
pH value of sea water 248
phycocolloids 461
physeteric acid 167
physical adsorption 181
physically coated mercury
film electrode 181
physical chemistry of sea-
water 244
phytane 381
phytanic acid 382
phytol 382
piezodialysis 97
piezodialysis membrane 97
pitting corrosion 11
plate sampling method 51
platinum black 318
plutonium 216
point of zero charge 409
poisonous and venomous mari-
ne animals of the world 56
polar bond 167
polarization 186
polarogram 167
polarographic titration 167
polarographic wave 167
polarography 167
pollutant hydrocarbon 85
polluted sea slick 268
pollution Abstracts 85
polonium-210 136
poriferasterol 109
porphyran 390
porphyrins 62
polychlorinated biphenyl 113
polylayer adsorption theory 110
polymer-bound macrocyclic
hexaketone 227
polynuclear hydroxo comp-
lexes 112
polyolefine 112
polypeptide 111
polyphase equilibrium 111
polyphenol 109
polysaccharide 113

potassium 310
 potassium chloride 398
 potassium from sea water 252
 potassium from seaweed 283
 potassium sulfate from sea-water concentrate 62
 potassium tetraphenyl boron gravimetry 74
 potassium tetraphenyl boron volumetry 75
 potential determining ion of first kind 362
 potential determining ion of second kind 362
 potential determining ions 88
 potential-pH diagram 69
 potenti analytical method 69
 potentiometric titration 70
 practical salinity, 1902
 practical salinity, 1978 105
 praseodymium 462
 precipitation 121
 precipitation analysis 121
 precipitation separation me-

thod 121
 precision 429
 preformed nutrients 336
 preparative chromatography 181
 pressure 86
 pretreatment of seawater 249
 prism sampling method 381
 pristane 227
 pristane/phytane ratio 227
 proline 370
 promoter 131
 propylene glycol alginate 428
 protactinium 457
 protamine 183
 protein 373
 proton 184
 prussian blue 176
 pyrmnesin 149
 pyrene 128
 pyropheophorbide-a 401
 pyrrolidine-2, 4-dicarboxylic acid 132
 pyrrolidine-2, 5-dicarbonylic acid 132

Q

qualitative analysis 149
 quantitative analysis 149

R

racemization of amino acid 319
 radioactive activity 163
 radioactive colloid 155
 radioactive contamination of the marine environment 272
 radioactive decay series 155
 radioactive equilibrium 152
 radioactive fallout 154

quinone hydroquinone electrode 447

radioactive intensity 158
 radioactive isotope 153
 radioactive substances 152
 radioactive tracer 152
 radioactive unit 153
 radioactive waste 154
 radioactivity 151
 radioactivity purity 153

- radiochemical analysis 151
 radiotracer atom 152
 radium 460
 radon 222
 radon-222 222
 random network model 20
 Raoult law 168
 rare-earth element 400
 α -ray 331
 β -ray 331
 γ -ray 331
 reaction rate constant 43
 reactive gas 190
 reactive pollutants 190
 reagent 156
 recoil 43
 recoil atom 43
 recovery of potash from Dead
 sea 97
 recycle of trace element 348
 redefinition of salinity 290
 redox indicator 323
 redox titrimetry 323
 red tide 125
 reduction 135
 reduction of nitrate-
 nitrogen 389
 reductive agent 130
 reference electrode 185
 refractive index 129
 regeneration of nutrients 352
 relationship relating salinity
 to chlorinity 289
 relative conductivity of sea-
 water 244
 relaxation force 166
 relaxation process 166
 relaxation time 166
 relaxation time of water 27
 reliability 54
 repeatability 224
 reproducibility 66
 reserved nutrients 226
 residence time 291
 residual current 212
 resins containing amidoxime
 groups 368
 retene 378
 reverse osmosis membrane 44
 reverse osmosis process 43
 reversible cell 53
 reversible process 53
 reversible reaction 53
 reversible wave 54
 Rf value 23
 rhenium 395
 rhodic acid 114
 ribose 298
 river water 145
 Roche research institute of
 marine pharmacology 178
 Roland Arthur Cox, 1923-1967
 Root equation 401
 rotating drum sampling
 method 169
 rubidium 366
 rubidium-87 366
 ruthenium-106 137
- S**
- saccharide in sediment 120
 saccharide 451
 salicylate-hypochlorite method 26
 salinity 289
 salt 289
 salt bridge 290

- salt making by ion exchange
 membrane method 345
 salting out 289
 salt error 290
 salt spray test 290
 samarium 181
 sampling 176
 sand blasting 391
 Santa Barbara oil spill 84
 sarganin 12
 sargasterol 12
 saringosterol 349
 saturated solution 182
 saturation anomaly of gases 37
 saturation degree 182
 saturation degree of caco, 435
 saturation depth 182
 saturation depth of caco, 435
 scale 203
 scandium 216
 schiff base 91
 secombotoxin 417
 screen sampling method 392
 scymnol 445
 sea-air fractionation 256
 seasat-A 261
 sea slicks 270
 sea snake venoma 282
 sea surface microlayer 273
 sea water 231
 « sea water » 232
 sea water analytical chemistry 235
 seawater concentrate 246
 seawater equation of state of
 ekman 291
 seawater equation of state of
 kndsen 127
 seawater humic substance 255
 seawater isotopic composition 243
 seawater jet test 254
 sea water standar buffer 246
 seaweed meal 283
 second law of thermodynamics 300
 secular equilibrium 12
 sedimentation potential 120
 sediment-sea interface 270
 selective corrosion 223
 selective ion electrode 346
 selenium 360
 selfcathrate model 107
 semipermeable membrane 50
 semimicro analysis 50
 sensibility 140
 serine 82
 setchenow equation 423
 settlement inducing factor 342
 sex pheromone 150
 sheet sampling method 455
 ship bottom paint 368
 ship paint 368
 shot peening 391
 s-hydroxymethylhomocysteine 341
 siderochrome 317
 silicic acid 360
 silicomolybdenum blue method 359
 silicomolybdenum yellow method 359
 silicon 358
 silicon-32 358
 silicon cycle 359
 sillen L.G. 423
 silver 366
 silver/silver chloride electrode 367
 single cell differential inverse polarography 156

- single-ion activity coefficient 156
 sinulariolide 400
 sirotherm process 91
 sodium 217
 sodium chloride 398
 sodium diethyldithiocarbamate spectrophotometry 2
 sodium zinc uranyl acetate gravimetry 2
 soft and hard acids and bases 170
 softening 169
 soft scale 170
 soft water 169
 solar distillation 19
 Solorzano method 289
 solubility 407
 solubility coefficient of CO_2 6
 solubility of carbon dioxide 5
 solubility product 405
 solute 405
 solution 400
 solvent 404
 solvent extraction process 405
 solvent extraction separation 404
 solvent extraction spectrophotometry 404
 soxhlet method 288
 species 98
 specific adsorption 329
 specific alkalinity 23
 specific conductance 21
 specific Heat 22
 specific interaction model 329
 specific interaction theory 329
 specific radioactivity 151
 specific surface 21
 specific volume 22
 spectrophotometric curcumin method 35
 spectrophotometry 34
 spermaceti 455
 spirolaurenone 457
 sponge nucleotide 283
 spongosterol 282
 squalene 135
 square wave polarography 14
 stabilizer of sol 405
 stable nuclide 442
 stable isotope dilution method 441
 stable isotope 441
 stable tracer 441
 stack filtration 421
 stationary mercury electrode 429
 standard addition 84
 standard cell 206
 standard deviation 208
 standard hydrogen electrode 207
 standard mean ocean water 205
 standard potential 206
 standard sampling depths 206
 standard sea water 207
 standard seawater service 207
 standard solution of silicate 360
 standard source 209
 standard state 206
 steady state 441
 steaming out process 32
 steroid 145
 stern layer 381
 sterol 175
 stichloroside 371
 stigmasterol 127
 stoichiometric association constant 40
 storage of water sample 29
 strategies for marine pollution monitoring 268
 stray current corrosion 108

streaming potential 229
 stress corrosion 122
 strombine 40
 strong electrolyte 373
 strontium 438
 strontium-90 439
 strontium unit 441
 structure breakers 304
 structure makers 226
 structure of water 27
 structure rule 228
 suess effect 106
 sulcatoxanthin 446
 sulfur cycle 386
 sulphate ion 388
 sulphur dioxide absorption

method 4
 supporting electrolyte 17
 surface charge 158
 surface microlayer 159
 surface tension 158
 surfactant 159
 surplus alkalinity 400
 surrounding 160
 surugatoxin 336
 suspended colloid 361
 suspended matter 361
 suspended solid 361
 sylvinite 311
 system 135
 systematic error 140
 Sørensen pH scale 388

T

Tait-Gibson's equation of
 state of seawater 288
 tantalum 310
 taurine 40
 temperature 375
 temperature scale 376
 terbium 395
 terrigenous n-alkane 140
 terrigenous organics 141
 tetradoxin 146
 tetramine 74
 tetrapyrrole pigment 74
 thallium 308
 theolohurin 354
 theoretical dilution line,
 TDL 350
 theoretical energy consump-
 tion for desalination of sea-
 water 250
 thermochemistry 302
 thermal conductivity 302

thermodynamic association
 constant 300
 thermodynamic equilibrium
 constant 300
 thermodynamic model for the
 chemical composition of sea-
 water 237
 thermodynamics of seawater 248
 thermodynamics of seawater 248
 thermodynamic temperature
 scale 300
 thermogalvanic corrosion 303
 thermo-hydrolysis 301
 thermostasis process 302
 thiamine 386
 thin layer chromatography 455
 thiosulphate ion 386
 third law of thermodynamics 300
 Thomas Gordon Thompson 86
 thorium 179
 thorium-234, thorium-232,

thorium-230 and thorium-228 179
 thorium series 179
 thulium 364
 tin 416
 titanium 216
 titer value 422
 titrant 421
 titration 421
 titration alkalinity 422
 titration curve 421
 titration end point 421
 titrimetric method for determination of hydrogen sulphide 421
 Torrey Canyon oil spill 96
 total alkalinity 200
 total carbon, TC 200
 total carbon dioxide 197
 total dissolved saccharide 198
 total organic carbon, TOC 198

total oxygen demand, TOD 199
 toxaphene 200
 trace analysis 348
 tracer 52
 transformation of organic substance 99
 transition element 94
 transparency 330
 transuranic elements 379
 trasference number of ion 345
 triglyceride 55
 trihalogeno methane 9
 tri-terpenoid 10
 tritium 137
 tryptophan method 108
 tungsten 218
 turnbull blue 450
 two-box model 46
 Tyndall effect 108
 tyrian purple 287
 tyrosine 410

U

ultimate oxygen demand, UOD 167
 ultra-micro analysis 167
 ultraviolet-visible spectrometry 389
 unassociated electrolyte solution 389
 UNESCO equation of state for seawater at atmosphere 1
 UNESCO high pressure equation of state for seawater 284
 United Nations Conference on the Human Environment 8
 United Nations Environment programme, UNEP 380
 United nations educational,

Scientific and Cultural Organization, UNESCO 380
 universal indicator 11
 unsaponifiabiles 20
 unsaturated hydrocarbon 20
 uracil 142
 urea 142
 urea adduct 142
 uranium 311
 uranium-238, uranium-235, uranium-234 311
 uranium from sea water 253
 uranium series 313
 uranium series nonequilibrium rule 314
 uranium series radioactive

dating 188

uronic acid 52

V

vacuum freezing vapor absorption process 412

vacuum-freezing vapor compression process 410

valence electron 106

valence factor 106

valency 304

vanadium 181

Van Der Waals force 196

Van Der Waals's type of equation of state for seawater 196

vanishing depth 229

vapor compression process 411

vapor pressure 410

variance 14

venerupin 389

violaxanthin 390

viscosity 349

viscosity B coefficient 349

vitamin 372

vitamin B₁₂ 372

volatile organic carbon 210

volatile pollutants 210

volhard method 122

valine 450

voltammetry 106

volt-equivalent 69

volumetric analysis 286

W

walden's rule 20

water 25

water cycle 31

water-hammer 32

water film 32

water line paint 28

water line corrosion 28

water quality 28

Wattenberg Herman 122

wax ester 428

weak electrolyte 336

weak radioactivity 336

weld decay 249

wet oxidation method 376

whale insulin 455

wien effect of conductivity 68

winkler method 375

working electrode 11

World Health Organization, WHO 56

wormley standard seawater 122

Wüst Georg 378

X

xenon 137

x-ray fluorescence analysis 331

xylan 17

xylose 17

Y

young's rule 129
ytterbium 462

yttrium 108

Z

zeolite 148
zero point of charge 409
zeta potential 69
zinc 393
zinc-65 394
zinc-cadmium reduction
method 395

zinc reduction method 394
zinc reference electrode 344
zinc rich primer 376
zinc-type adsorbent 393
zirconium 395
zosterin 11

